

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et de génie biotechnologique

MODÉLISATION DE PILES LITHIUM-ION : MÉTHODE
D'IDENTIFICATION ET DE QUANTIFICATION DE
PARAMÈTRES DE PILES LiFePO_4 CYLINDRIQUES DE FORMAT
18650

Mémoire de maîtrise
Spécialité: génie chimique

Simon MARTIN

Jury : Martin DÉSILETS (directeur)
Mikhail SORIN
Gaétan LANTAGNE

RÉSUMÉ

Les piles Lithium-ion sont de plus en plus utilisées. Elles prennent de plus en plus de place sur le marché grâce à plusieurs avantages tel que la grande densité énergétique, la grande différence de potentiel lors de l'utilisation, une énergie spécifique élevée, la longue durée de vie, l'effet mémoire pratiquement absent, etc. Il devient donc intéressant d'avoir des connaissances plus approfondies sur la façon dont ces piles se comportent dans le temps selon les conditions d'utilisation auxquelles elles sont soumises. En d'autres mots, comment les piles vieillissent en fonction de conditions extérieures (ex : la température) et de conditions de cyclage de la pile (ex : la vitesse de décharge). Hydro-Québec est intéressé à utiliser des modèles numériques permettant de simuler l'influence des conditions d'opération sur la performance des piles à court et à long terme. Ces effets sont difficiles à prédire, surtout les effets à long terme. Le projet de maîtrise suivant cherche à répondre à cette problématique.

Le but principal du projet est d'identifier les paramètres physico-chimiques importants de piles LiFePO_4 de type 18650 et de déterminer une méthodologie permettant de les quantifier. Parallèlement, le projet vise à évaluer les avantages et les limites du logiciel Battery Design Studio en recherche sur le vieillissement de piles. La méthodologie obtenue pour quantifier les paramètres comporte deux étapes : la caractérisation et la modélisation. La caractérisation consiste à démonter les piles et observer les différentes composantes au microscope électronique à balayage. Ces mesures permettent d'identifier les paramètres de conception de la pile : l'épaisseur des électrodes et des collecteurs de courant, le diamètre des particules ainsi que la position et la géométrie des « tabs ». La modélisation se fait en deux étapes : la calibration et la validation. Le modèle utilisé est un pseudo 2D basé sur le modèle de [Fuller et al., 1994]. La calibration consiste à simuler le comportement de la pile à l'aide de Battery Design Studio et de comparer les résultats obtenus avec des données expérimentales fournies par Hydro-Québec. Les conditions expérimentales auxquelles les piles sont soumises à cette étape sont une décharge à courant constant de 0.5 A à température ambiante. L'erreur entre les deux groupes de données est réduite en faisant varier les paramètres suivants : le pourcentage de matériau actif de la cathode, la densité de courant d'échange, le coefficient de diffusion solide, la tortuosité et la conductivité électrique des deux électrodes. Les paramètres identifiés comme ayant une grande importance sur le comportement de la pile sont la densité de courant d'échange de la cathode ainsi que le coefficient de diffusion solide de l'anode. Pour valider le modèle obtenu, celui-ci est soumis à de nouvelles conditions expérimentales : une décharge à courant constant de 1.05 A à température ambiante. L'erreur obtenue à cette étape est beaucoup plus grande. Deux explications sont proposées : l'augmentation de la température interne qui n'est pas prise en compte dans le modèle et la relation entre l'augmentation du courant de décharge et la diminution du diamètre apparent des particules des électrodes obtenus par [Delacourt et Safari, 2011]. Le logiciel de modélisation a été évalué durant cette étape et son utilisation n'est pas recommandée en recherche sur le vieillissement de piles puisque son code est difficile à accéder et à modifier.

Les travaux futurs pouvant être effectués à la suite de ce projet seraient d'inclure la variation de température dans le modèle ainsi que la variation des paramètres due au vieillissement des piles.

Mots-clés : Batterie lithium-ion, caractérisation chimique et physique, simulation numérique, pile 18650, logiciel commercial.

TABLE DES MATIÈRES

1	Introduction	1
1.1	Problématique	3
1.2	Question de recherche.....	3
1.3	Objectifs	4
1.4	Contributions originales.....	4
1.5	Plan du document	4
2	Synthèse de l'état de l'art.....	6
2.1	Conditions d'utilisation	9
2.1.1	Température.....	9
2.1.2	C-rate	10
2.1.3	Niveau de décharge.....	10
2.1.4	Voltage de fin de charge	10
2.2	Courbe du potentiel en fonction du temps.....	11
3	Caractérisation.....	12
3.1	Démantèlement	12
3.2	Mesures effectuées	13
4	Modélisation	14
4.1	Battery Design Studio	14
4.1.1	Conception de pile	15
4.1.2	Simulation de pile.....	17
4.1.3	Résumé	19
4.2	Calibration et validation.....	19
4.2.1	Construction de la pile.....	19
4.2.2	Procédure de décharge.....	20
4.2.3	Paramètres modifiés	21
5	Résultats de la caractérisation	23
5.1	Anode.....	23
5.1.1	« Tabs »	23
5.1.2	Épaisseur du collecteur de courant et de l'anode	24
5.1.3	Diamètre des particules de l'anode	25
5.1.4	Résumé	27

5.2	Cathode	27
5.2.1	« Tabs »	27
5.2.2	Épaisseur du collecteur de courant cathodique et de la cathode	28
5.2.3	Diamètre des particules de la cathode.....	29
5.2.4	Résumé	32
6	Résultats de la Modélisation.....	33
6.1	Modélisation de la pile X.....	38
6.1.1	Calibration	38
6.1.2	Validation	40
6.2	Modélisation de la pile Y.....	43
6.2.1	Calibration	43
6.2.2	Validation	45
6.3	Résumé de l'utilisation de BDS	48
7	Conclusion.....	50
	ANNEXE A - Procédure de démantèlement de piles 18650	52
	Liste des références.....	56

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 - Différentes formes de piles Li-ion : (a) cylindrique, (b) pastille ou bouton, (c) prismatique et (d) plate et mince ou sachet [Tarascon et Armand, 2001]	1
Figure 1.2 - Présentation du phénomène d'intercalation des ions de lithium lors de la charge et de la décharge de la pile à base de LiCoO_2 dans la cathode [Park, 2012].....	3
Figure 2.1 - Relation entre le temps de calcul et la qualité des prévisions d'un modèle numérique [Ramadesigan et al., 2012]	6
Figure 2.2 - Représentation physique de la croissance de la SEI à la surface d'une particule de graphite [Safari et al., 2009]	8
Figure 3.1 – Présentation des 2 types d'échantillons. L'échantillon A est utilisé pour voir la surface des électrodes et l'échantillon B est utilisé pour voir la section des électrodes et des collecteurs de courant.....	13
Figure 4.1 – Schéma résumant les étapes de modélisation.....	14
Figure 4.2 – Géométries de piles disponibles dans BDS : le sandwich simple (à gauche), la spirale (au centre) et l'empilement (à droite).	15
Figure 4.3 – Électrode ayant un dépôt des deux côtés du collecteur. Ici, un seul « tab » relie le collecteur aux pôles de la pile.	16
Figure 4.4 – Choix des matériaux et de la fraction massique de chacun d'entre eux dans la pile.	17
Figure 4.5 – Exemple de procédure dans BDS.....	18
Figure 4.6 – Courbes OCP des piles X (cerdes) et Y (carrés)	20
Figure 4.7 – Décharge d'une pile X fournie par Hydro-Québec. Graphique du potentiel lors de la décharge (ligne pleine) et le courant lors de la décharge (ligne pointillée), utilisé pour la calibration du modèle de la pile X.	21
Figure 4.8 – Décharge d'une pile X fournie par Hydro-Québec. Graphique du potentiel lors de la décharge (ligne pleine) et le courant lors de la décharge (ligne pointillée), utilisé pour la validation du modèle de la pile X.	21
Figure 5.1 – Disposition des « tabs » sur le rouleau et hauteur de l'anode des piles X et Y.....	24
Figure 5.2 – Image microscopique des échantillons B des piles X et Y. A et C : Mesure de l'épaisseur du collecteur de courant. B et D : Mesure de l'épaisseur de l'anode.....	24
Figure 5.3 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile X.....	25
Figure 5.4 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile Y.....	26
Figure 5.5 – Positionnement du « Tab » et hauteur de la cathode.....	28
Figure 5.6 – Image microscopique des échantillons B des piles X et Y. A et C : Mesure de l'épaisseur du collecteur de courant. B et D : Mesure de l'épaisseur de la cathode.	28
Figure 5.7 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile X.....	29
Figure 5.8 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile Y.....	30
Figure 5.9 – Cartographie élémentaire d'une image microscopique de la cathode d'une pile X. La présence d'oxygène (en vert) sur les grosses particules permet de conclure qu'il s'agit de LFP. Le carbone (en rouge) est situé entre les grosses particules.	31
Figure 6.1 – Étude de sensibilité de la densité de courant d'échange de la cathode. Comparaison entre une valeur de 0.00001 mA/cm^2 (+) et 0.0001 mA/cm^2 (x).	33

Figure 6.2 – Étude de sensibilité de la densité de courant d'échange de l'anode. Comparaison entre une valeur de 1 mA/cm ² (+) et 0.1 mA/cm ² (x).....	33
Figure 6.3 – Étude de sensibilité du coefficient de diffusion solide du Li dans la cathode. Comparaison entre une valeur de 1e-8 cm ² /s (+) et 1e-10 cm ² /s (x).....	34
Figure 6.4 – Étude de sensibilité du coefficient de diffusion solide du Li dans l'anode. Comparaison entre une valeur de 5e-11 cm ² /s (+) et 5e-13 cm ² /s (x).....	34
Figure 6.5 – Étude de sensibilité de la tortuosité de la cathode. Comparaison entre une valeur de 1.5 (+) et 1 (x).....	34
Figure 6.6 – Étude de sensibilité de la tortuosité de l'anode. Comparaison entre une valeur de 0.5 (+) et 1 (x).	35
Figure 6.7 – Étude de sensibilité de la conductivité électrique de la cathode. Comparaison entre une valeur de 0.1 S/cm (+) et 1 S/cm (x).	35
Figure 6.8 – Étude de sensibilité de la conductivité électrique de l'anode. Comparaison entre une valeur de 1 S/cm (+) et 10 S/cm (x).	35
Figure 6.9 – Étude de sensibilité du pourcentage de matériau actif (LFP) dans la cathode Comparaison entre une valeur de 90 % (+) et 95 % (x).....	36
Figure 6.10 – Comparaison entre la courbe de décharge obtenue expérimentalement par Hydro-Québec (carrés) et celle obtenue avec BDS (cercles) des piles X. Le pourcentage d'erreur entre les deux courbes est présenté sur l'axe vertical de droite (triangles).....	39
Figure 6.11 – Courbes de décharges obtenues lors de la validation à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (+) et celle obtenue en simulation (x) des piles X.	40
Figure 6.12 – Courbes de décharges des piles X obtenues lors de la variation de température à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine), celle obtenue par simulation à 25°C (+), celle à 27°C (x) et celle à 30°C (*).	41
Figure 6.13 – (a) Particule soumise à un faible courant où se sont créés quelques nouveaux domaines de diffusion. (b) Particule soumise à un fort courant. Créations de plusieurs nouveaux domaines de diffusion et diminution du diamètre de particule apparent. [Delacourt et Safari, 2011]	42
Figure 6.14 – Courbes de décharges des piles X obtenues en variant le rayon des particules de la cathode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 0.6 µm (+), les plus petits de 0.3 µm (x) et de 0.06 µm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine)	42
Figure 6.15 – Courbes de décharges des piles X obtenues en variant le rayon des particules de l'anode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 5 µm (+), les plus petits 4.5 µm (x) et 4 µm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine).....	43
Figure 6.16 – Comparaison entre la courbe de décharge obtenue expérimentalement par Hydro-Québec (carrés) et celle obtenue avec BDS (cercles) des piles Y. Le pourcentage d'erreur entre les deux courbes est présenté sur l'axe vertical de droite (triangles).....	45
Figure 6.17 – Courbes de décharges obtenues lors de la validation à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (+) et celle obtenue en simulation (x) des piles Y.....	46
Figure 6.18 – Courbes de décharges des piles Y obtenues lors de la variation de température à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine), celle obtenue en simulation à 25°C (+), celle à 25.5°C (x) et celle à 27.5°C (*).	46
Figure 6.19– Courbes de décharges des piles Y obtenues en variant le rayon des particules de la cathode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 0.2 µm (+), les plus petits de 0.09 µm (x) et de 0.02 µm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine).	47

Figure 6.20 – Courbes de décharges des piles Y obtenues en variant le rayon des particules de l’anode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 5 μm (+), les plus petits 4.5 μm (x) et 4 μm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine).....	48
Figure A.1 – Présentation de la boîte à gant.....	52
Figure A.2 – Coupe en longueur de la pile en utilisant le gabarit de coupe et la scie au diamant.....	53
Figure A.3 – Coupe des extrémités de la pile	54
Figure A.4 – Section du rouleau de l’électrode positive.....	54
Figure A.5 – Types d’échantillons : A) Échantillons A. B) Section du rouleau utilisée pour fabriquer l’échantillon B.	55
Figure A.6 – Échantillons rangés dans un contenant hermétique jusqu’à observation au microscope.	55

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 - Comparaison entre les différents types de piles. 1 : meilleur, 5 : moins bon [Linden et Reddy, 2002]	2
Tableau 2.1 - Résumé des différents paramètres étudiés lors de recherches sur les mécanismes de vieillissement de piles Li-ion.....	9
Tableau 3.1 - Dimensions à mesurer lors de l'observation des échantillons des piles X et Y	13
Tableau 4.1 – Paramètres modifiés lors de la calibration du modèle	22
Tableau 5.1 – Résumé des paramètres anodiques mesurés lors de la caractérisation des piles X et Y.	27
Tableau 5.2 – Résumé des paramètres cathodique mesurés lors de la caractérisation des piles X et Y.	32
Tableau 6.1 – Sensibilité de différents paramètres pour les piles X et Y.....	36
Tableau 6.2 – Paramètres importants obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile X	38
Tableau 6.3 – Paramètres négligeables obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile X	39
Tableau 6.4 – Paramètres importants obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile Y.....	44
Tableau 6.5 – Paramètres négligeables obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile Y	44

1 INTRODUCTION

L'utilisation des piles lithium-ion (Li-ion) est présentement en augmentation pour l'entreposage d'énergie puisqu'elles présentent plusieurs avantages en comparaison aux autres technologies. Quelques-unes des caractéristiques des piles Li-ion sont la grande densité énergétique, la grande différence de potentiel lors de l'utilisation, une énergie spécifique élevée, la longue durée de vie, etc. Elles sont utilisées dans tous les domaines (véhicules électriques et hybrides, téléphones mobiles, ordinateurs portables, etc.). La figure 1.1 présente différentes formes de piles Li-ion.

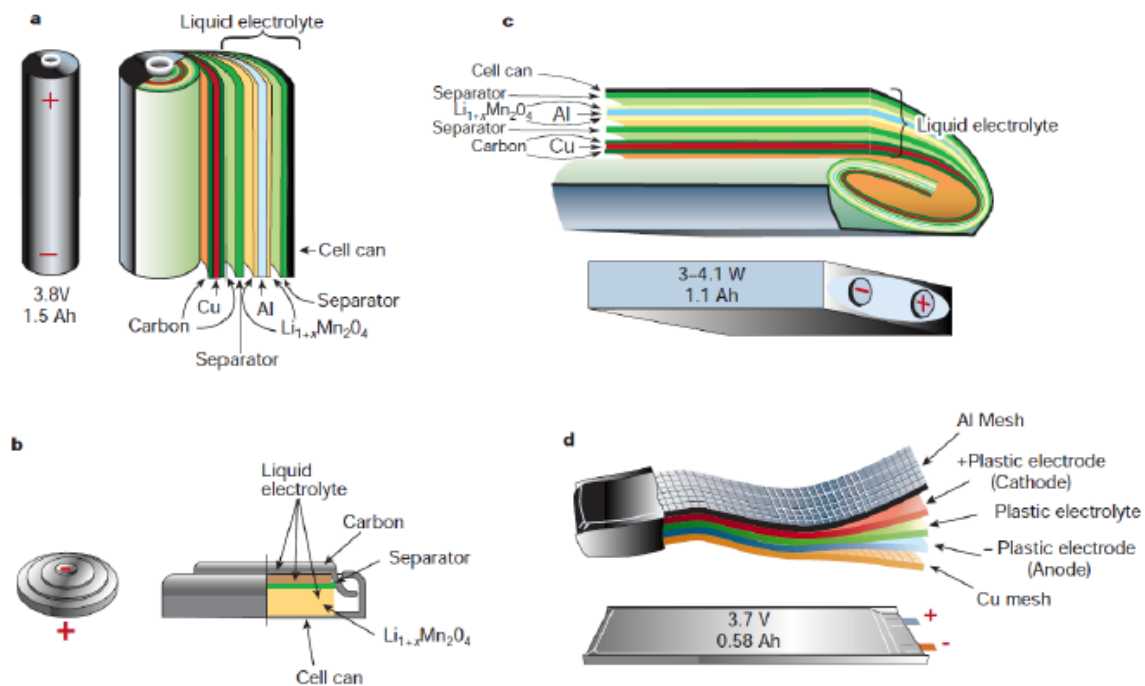


Figure 1.1 - Différentes formes de piles Li-ion : (a) cylindrique, (b) pastille ou bouton, (c) prismatique et (d) plate et mince ou sachet [Tarascon et Armand, 2001]

Il existe plusieurs types de pile et chaque type a ses avantages et ses inconvénients. Le tableau 1.1 présente une comparaison entre les différents types de pile, rechargeable ou non et ayant différentes méthodes d'assemblage. La moyenne obtenue est une moyenne simple. Une moyenne pondérée pourrait être utilisée pour s'adapter à différents domaines d'utilisation. Par exemple, le domaine des communications et des téléphones intelligents augmenterait l'importance de la densité de puissance et du coût.

Tableau 1.1 - Comparaison entre les différents types de piles. 1 : meilleur, 5 : moins bon
[Linden et Reddy, 2002]

Système	Densité spécifique	Densité de puissance	Profil de décharge plat	Opération à basse température	Efficacité	Durée de vie	Propriétés mécanique	Coût	Moyenne
Li-ion	1	2	3	2	1	1	3	2	1.875
Plomb- acide (collé)	4	4	3	3	2	3	5	1	3.125
Plomb- acide (tube)	4	5	4	3	2	2	3	2	3.125
Plomb- acide (planté)	5	5	4	3	2	2	4	2	3.375
Plomb- acide (scellé)	4	3	3	2	2	3	5	2	3
Li-métal	1	3	3	2	3	4	3	4	2.875
Ni-Cd (pochette)	5	3	2	1	4	2	1	3	2.625
Ni-Cd (fritté)	4	1	1	1	3	2	1	3	2
Ni-Cd (scellé)	4	1	2	1	3	3	2	2	2.25
Ni-Fe	5	5	4	5	5	1	1	3	3.625
Hybride Ni-métal	3	2	2	2	3	3	2	3	2.5
Ni-Zn	2	3	2	3	3	4	3	3	2.875
Ag-Zn	1	1	4	3	2	5	2	4	2.75
Ag-Cd	2	3	5	4	1	4	3	4	3.25
Ni-H	2	3	3	4	5	2	3	5	3.375
Ag-H	2	3	4	4	5	2	3	5	3.5
Zn-MnO ₂	2	4	5	3	4	5	4	2	3.625

Lors de la charge de certaines piles Li-ion, les ions de lithium présents dans la cathode migrent dans l'électrolyte et se positionnent dans l'anode par un phénomène d'intercalation. Ce phénomène implique l'insertion réversible des ions Li⁺ dans la structure en étage de l'anode (souvent en graphite). Ensuite, lors de la décharge, ces ions sortiront de l'anode pour voyager jusqu'à la cathode. C'est ce phénomène qui définit les piles Li-ion. La figure 1.2 présente celui-ci.

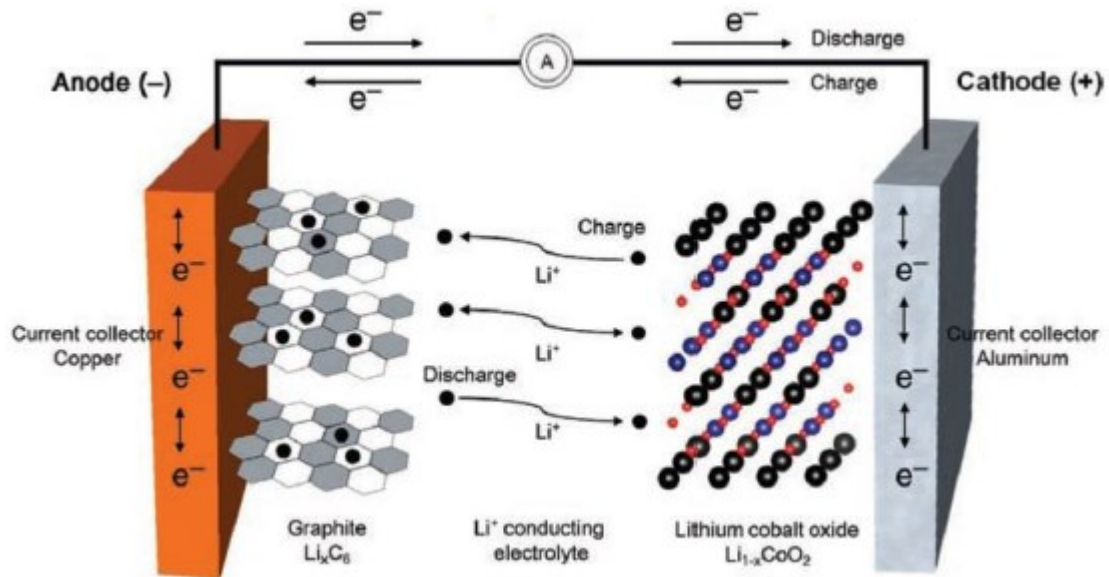


Figure 1.2 - Présentation du phénomène d'intercalation des ions de lithium lors de la charge et de la décharge de la pile à base de LiCoO_2 dans la cathode [Park, 2012].

1.1 Problématique

Hydro-Québec utilise, conçoit, et fabrique présentement des piles LiFePO_4 (LFP) de format 18650 pour différents types d'applications. Par contre, ces piles ne sont pas parfaitement connues par Hydro-Québec. L'aspect qui intéresse le plus Hydro-Québec est le vieillissement de ces piles. L'entreprise souhaite comprendre les phénomènes causant le vieillissement de ces piles en fonction des conditions d'utilisation. Il est probable que celui-ci soit causé par la modification de paramètres de la pile. Afin de mieux comprendre le vieillissement des piles, il est impératif de découvrir quels paramètres agissent sur le vieillissement et d'obtenir une méthodologie permettant d'identifier ces paramètres. Ce projet de recherche se concentre sur la méthodologie d'identification de paramètres.

1.2 Question de recherche

La question de recherche peut se formuler comme suit : « Comment identifier les paramètres importants de piles cylindriques 18650 de types LiFePO_4 pour ensuite calibrer un modèle prédisant le comportement en décharge de ces piles en utilisant des données expérimentales fournies par Hydro-Québec? ». Ce projet de recherche est financé par Hydro-Québec

1.3 Objectifs

L'objectif principal du projet est de déterminer une méthodologie qui permet d'identifier les paramètres de conception et physico-chimiques (paramètres de transports et d'opération) des piles Li-ion (LiFePO_4 de type 18650), nommées X et Y. Pour ce faire, un modèle numérique prédisant le comportement en décharge est utilisé. Ce modèle est calibré et validé avec les données expérimentales fournies par Hydro-Québec. Avant de parvenir à ce but, plusieurs objectifs secondaires doivent être atteints :

1. Se familiariser avec le logiciel commercial *Battery Design Studio* (BDS) et évaluer son potentiel d'utilisation en recherche sur le vieillissement de piles
2. Identifier les paramètres pouvant être mesurés en laboratoire et les implanter dans le modèle
3. Mesurer les paramètres physico-chimiques accessibles à l'aide des instruments disponibles au centre de caractérisation des matériaux (CCM) de l'Université de Sherbrooke
4. Analyser les données fournies par Hydro-Québec
5. Effectuer une étude de sensibilité sur différents paramètres
6. Créer et calibrer un modèle numérique qui inclut les paramètres déjà mesurés
7. Identifier les paramètres restants des piles à l'aide de méthodes d'optimisation
8. Valider le modèle et les paramètres obtenus

1.4 Contributions originales

Ce projet permet de développer une méthodologie pour déterminer les paramètres physico-chimiques d'une pile commerciale pour ensuite pouvoir bâtir un modèle. De plus, les avantages et les limites du logiciel BDS sont analysés.

1.5 Plan du document

Le document comporte plusieurs chapitres. Le chapitre 2 présente une synthèse de l'état de l'art situant le projet par rapport à la communauté scientifique. Le chapitre 3 présente les techniques utilisées pour caractériser certains paramètres physiques de la pile. Le chapitre 4

traite de la modélisation des piles en utilisant les paramètres obtenus au chapitre 3 ainsi que de la méthode de calibration et validation du modèle obtenu. Les chapitres 5 et 6 présentent les résultats obtenus.

2 SYNTHÈSE DE L'ÉTAT DE L'ART

Les piles Li-ion s'établissent comme un des types de piles les plus prometteurs pour les sources d'énergies électrochimiques puisqu'elles présentent une puissance plus haute/énergie plus grande que les autres types de piles. Par contre, pour pouvoir améliorer leurs performances ainsi que leur durée de vie, il est important de mieux comprendre les phénomènes liés à la perte de capacité à l'intérieur des piles. Il est présentement difficile de prédire adéquatement ces changements à l'aide de modèle puisqu'il est très complexe d'inclure simultanément les phénomènes de transport, la cinétique électrochimique, la cinétique de vieillissement des piles ainsi que le transfert de chaleur à l'intérieur de la pile et entre la pile et son environnement pour un grand nombre de cycles. Bien entendu, plus le modèle est complet, plus sa prédiction est bonne. Par contre, le temps de calcul et la complexité du modèle augmentent également. La figure 2.1 montre cette relation.

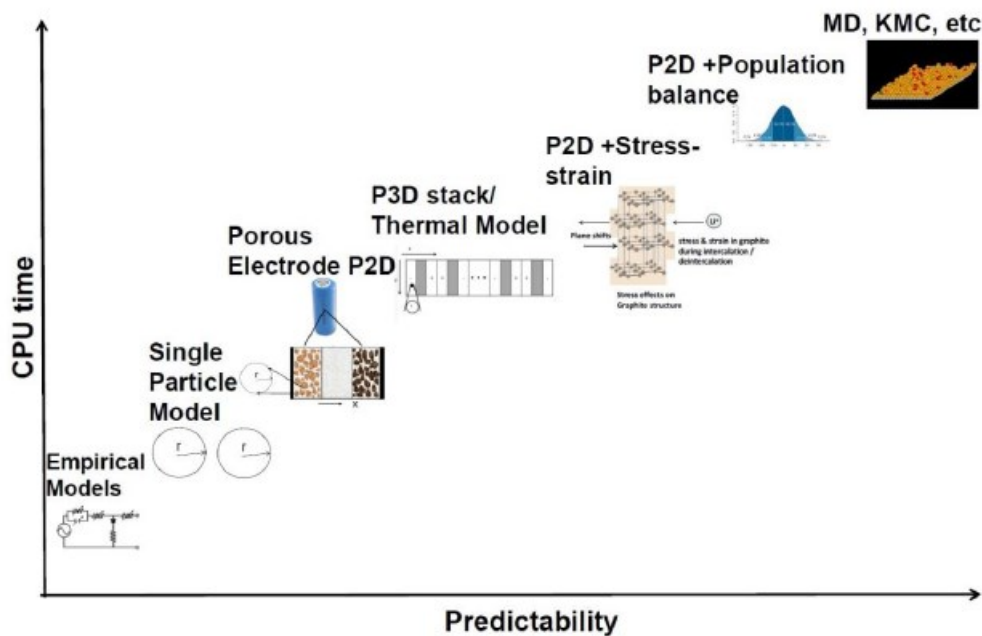


Figure 2.1 - Relation entre le temps de calcul et la qualité des prévisions d'un modèle numérique [Ramadesigan et al., 2012]

Les modèles utilisés pour simuler les piles Li-ion peuvent être empiriques, semi-empiriques ou de premier principe (*first principle model*). La grande majorité des modèles sont empiriques ou semi-empiriques [Liaw et al., 2005; Wang et al., 1998]. Les modèles empiriques et semi-

empiriques utilisent des données expérimentales pour prédire le comportement des piles à des conditions données. Par contre, ce type de modèle ne permet pas d'obtenir des prédictions lorsque ces conditions changent.

Les modèles de premier principe utilisent des équations fondamentales pour prédire le comportement électrochimique (équation de Butler-Volmer) ou physique (bilan d'énergie) des piles. Ceci permet une prédiction plus précise sur une plus grande plage de conditions. Par contre, les temps de calcul par ordinateur sont beaucoup plus grands. Les moyens utilisés pour prédire la perte de capacité des piles Li-ion sont l'augmentation de la résistance interne due aux dépôts de composés de lithium et/ou d'oxydes et/ou de phosphates, les pertes d'agents actifs et les changements des paramètres internes lors du cyclage [Ploehn et al., 2004; Ramadass et al., 2004; Zhang et White, 2007]. Quelques exemples de paramètres internes sont la résistance de l'électrolyte et la quantité disponible de matériau actif. Le matériau actif est la molécule qui voyage d'une électrode à l'autre et qui permet la circulation du courant.

Les données expérimentales disponibles dans la littérature démontrent qu'il existe plusieurs causes différentes pour la perte de capacité. Par exemple, la décomposition ou la perte d'électrolyte [Ploehn et al., 2004], la croissance d'une couche de *solid/electrolyte interface* (SEI) sur l'anode ou la cathode [Doughty et al., 2002], la perte de matériau actif [Ramadass et al., 2003], l'augmentation de l'impédance aux électrodes, etc. Il est statué que la perte actuelle de capacité dans les piles Li-ion est due à une combinaison de deux de ces facteurs ou plus [Santhanagopalan et al., 2008].

La croissance de la SEI est un des phénomènes majeurs qui cause la perte de capacité dans la pile. En effet, lorsque la SEI croît, la quantité de matériau actif disponible diminue et l'impédance aux électrodes augmente. La structure poreuse de la SEI permet à des réactions de surface indésirables d'avoir lieu entre le graphite lithié et l'électrolyte. Cette structure peut être attribuée à l'étape de formation du SEI non-optimisée durant les premiers cycles, des changements de volume du graphite durant l'insertion et la désinsertion du Li, la dissolution partielle de la couche SEI, etc. [Safari et al., 2009]. Le solvant de l'électrolyte (EC ou éthylène carbonate) traverse la structure poreuse de la couche SEI jusqu'à la surface active. C'est à cet endroit que le solvant réagit avec le Li et fait croître la couche SEI. La figure 2.2 présente ce phénomène.

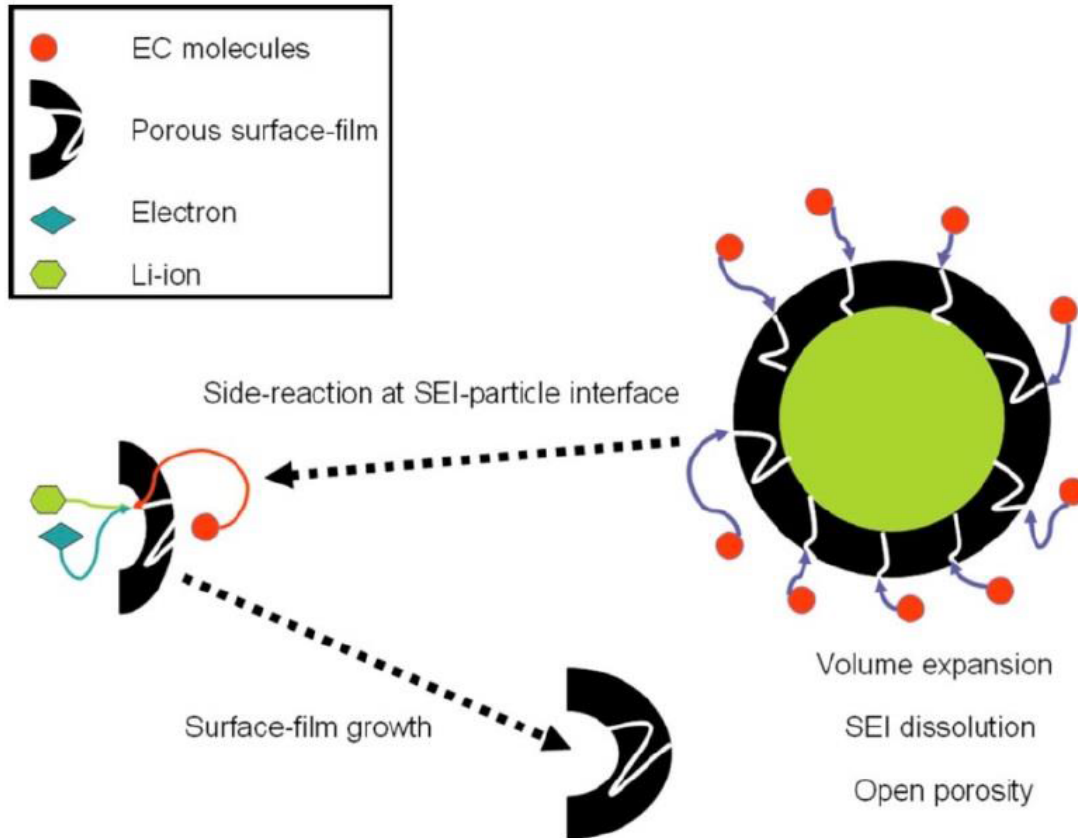


Figure 2.2 - Représentation physique de la croissance de la SEI à la surface d'une particule de graphite [Safari et al., 2009]

Les paramètres qui sont utilisés dans les modèles simulant les pertes de capacité sont la température, le taux d'utilisation lors de la charge et/ou de la décharge (*C-rate*), le niveau de décharge (*depth of discharge* ou DOD), le voltage de fin de décharge (EODV), le niveau de charge (*state of charge* ou SOC) et le voltage de fin de charge (EOCV). Ici, le SOC représente le pourcentage de chargement de la batterie à la suite d'une décharge complète. Le tableau 2.2 présente un sommaire des paramètres pris en compte par différents articles ayant étudié le vieillissement de piles Li-ion.

Il est possible de voir dans ce tableau qu'aucun des modèles ne fait varier tous les paramètres à la fois. Les pertes de capacité diffèrent grandement entre les différentes études. Ceci montre que certains phénomènes sont encore incompris et qu'il y a un besoin réel d'évaluer l'influence de différents facteurs sur les pertes de capacité et donc, sur la durée de vie des piles.

Tableau 2.1 - Résumé des différents paramètres étudiés lors de recherches sur les mécanismes de vieillissement de piles Li-ion

	Cathode	Température de départ (°C)	C-rate	DOD	EODV	SOC	EOCV	Référence
Cyclage	LiFePO ₄	-30 à 60	C/2 à 10C	90-10%	-	-	-	[Wang <i>et al.</i> , 2011]
	LiFePO ₄	-30 à 60	C/2 à 10C	90-10%	-	-	-	[Liu <i>et al.</i> , 2010]
	LiCoO ₂	25	1C à 2C	-	2.75-3.55 V	-	4.2-4.35 V	[Choi et Lim, 2002]
	LiCoO ₂	5 à 45	C/2	-	3.3 V	-	4.1 V	[Santhanagopalan <i>et al.</i> , 2008]
	LiCoO ₂	-	0.15C à 0.76C	40 %, 60 %	-	-	4 V, 4.2 V	[Ning et Popov, 2004]
Entreposage	LiNiCoAlO ₂	25 à 55	-	-	-	60, 80, 100 %	-	[Liaw <i>et al.</i> , 2003]
	LiCoO ₂ LiNiCoAlO ₂ LiNiO ₂	15 à 60	-	-	-	-	3.6 à 4 V	[Broussely <i>et al.</i> , 2001]
	LiNiCoO ₂	40 à 70	-	-	-	40, 60, 80 %	-	[Bloom <i>et al.</i> , 2001]
	LiNiCoO ₂	40 à 70	-	-	-	60, 80 %	-	[Wright <i>et al.</i> , 2002]

2.1 Conditions d'utilisation

Pour s'assurer que le modèle est complet et fonctionnel, celui-ci doit être validé aux différentes conditions d'utilisation. Les paramètres d'utilisation souvent inclus dans les modèles numériques sont la température, le C-rate, le niveau de décharge (DOD) et le voltage de fin de charge (EOCV).

2.1.1 Température

Lorsque la température dans la pile augmente, des réactions secondaires indésirables peuvent se produire plus facilement. Une de ces réactions est la décomposition de l'électrolyte. De plus, plusieurs phénomènes causant la diminution de capacité dans la pile sont favorisés à haute température. Par exemple, l'oxydation de la cathode et la décomposition de l'électrolyte se font plus facilement et plus rapidement à haute température.

2.1.2 C-rate

Le *C-rate* est une mesure du courant de charge ou de décharge de la pile. Par exemple, un *C-rate* de 1C correspond au courant nécessaire pour décharger la pile en 1 heure et un *C-rate* de 2C correspond au courant nécessaire pour décharger la pile en 30 minutes. Un grand *C-rate* peut permettre à certaines réactions non souhaitées d'avoir lieu à l'intérieur de la pile puisque l'utilisation d'un courant élevé augmente la température par effet Joule, ce qui peut accélérer certains phénomènes locaux causant la dégradation de la pile.

Dans la plupart des piles, en augmentant le *C-rate*, la vitesse de réaction devient plus rapide que la vitesse de diffusion de l'agent actif, ceci fait apparaître un gradient de concentration d'ion Li et augmente la résistance interne de la pile [Rao et al., 2003]. La différence de potentiel causée par ce gradient peut amener une surtension locale et causer la croissance de la SEI. Ce mécanisme irréversible consiste à l'accumulation d'une couche de lithium à la surface de l'anode et a pour effet de diminuer la capacité de la pile en retirant des agents actifs et en limitant les surfaces d'échanges ainsi qu'en limitant le transfert de matière à l'interface. Ce phénomène peut apparaître à basse température lorsqu'il y a surcharge [Lam, 2011]. En d'autres mots, un *C-rate* trop élevé a plusieurs effets néfastes sur la pile.

2.1.3 Niveau de décharge

Les conclusions des différents chercheurs sur les effets de la variation du DOD sont variées. Certains considèrent qu'il a une influence importante sur la perte de capacité et sur le nombre de cycles maximum de la pile [Drouilhet et Johnson, 1997; Rosenkranz, 2007], alors que d'autres disent que la perte de capacité a plutôt lieu lors de la charge [Choi et Lim, 2002; Peterson et al., 2010].

2.1.4 Voltage de fin de charge

L'augmentation du voltage de fin de charge (EOCV) cause de fortes diminutions de la durée de vie des piles. Ceci est dû à l'augmentation de la résistance interne causée par la décomposition de l'électrolyte, l'oxydation de la cathode et la croissance de la SEI sur l'anode. De plus, ceci peut permettre à des réactions secondaires non souhaités d'avoir lieu.

Pour les piles cylindriques 18650 ayant une cathode de LiFePO_4 , le EOCV normalement utilisé est situé autour de 3.5 à 3.65 V.

2.2 Courbe du potentiel en fonction du temps

La courbe en décharge du potentiel en fonction du temps est utilisée pour caractériser les piles. Elle est l’empreinte digitale d’une pile et permet d’identifier rapidement des caractéristiques importantes comme la capacité et le voltage nominal. Elle est autant utilisée par les chercheurs que par les industriels. Trois zones sont identifiables sur cette courbe : une diminution de potentiel rapide en début de décharge, un plateau où le potentiel reste plus ou moins stable et une pente abrupte en fin de décharge. Ces trois zones sont régies par différents paramètres et peuvent être utilisées pour faire correspondre les courbes expérimentales aux courbes simulées par un modèle. Six paramètres sont utilisés par [Srinivasan et Newman, 2004] : le diamètre des particules, le coefficient de diffusion, la densité de courant d’échange, la résistance de contact entre les électrodes et les collecteurs de courant et la conductivité de la matrice des électrodes.

Tout d’abord, la diminution rapide du potentiel en début de décharge est contrôlée par la densité de courant d’échange. Une densité de courant d’échange élevée donnera une petite diminution du potentiel ou, en d’autres mots, un plateau ayant un potentiel élevé.

Ensuite, le plateau est régi par la conductivité de la matrice et la résistance de contact. Une pile ayant une bonne conductivité et une résistance faible aura un plateau avec un potentiel constant. À l’inverse, si la conductivité de la matrice est faible et que la résistance de contact est élevée, le potentiel du plateau de cette pile diminuera avec le temps, lors de la décharge.

Finalement, la longueur du plateau avant la diminution rapide du potentiel en fin de décharge est attribuée au coefficient de diffusion ainsi qu’au diamètre des particules. Les petites particules permettent l’utilisation d’un *C-rate* élevé puisque la surface d’échange totale est plus grande. Les grandes particules impliquent un *C-rate* plus petit. Un coefficient de diffusion élevé allonge le plateau et donne une pente plus abrupte à la fin de la décharge.

3 CARACTÉRISATION

Afin de réduire le nombre d'inconnus du modèle numérique, les piles X et Y sont caractérisées. En d'autres mots, certains paramètres physiques de la pile sont mesurés et inclus dans le modèle numérique. L'étape de caractérisation est divisée en deux : le démantèlement de la pile et la mesure des paramètres physico-chimiques.

3.1 Démantèlement

L'objectif de l'étape de démantèlement est d'obtenir des échantillons non dégradés d'anode et de cathode pouvant être observés avec des instruments spécialisés et de grande précision ainsi que d'alimenter d'autres projets qui visent à construire des piles boutons à partir d'électrodes de piles industrielles. Par contre, il est essentiel de s'assurer que l'ouverture des piles a lieu dans un environnement contrôlé et sécuritaire puisque les piles peuvent contenir des substances inflammables ou corrosives ainsi que des vapeurs toxiques. La procédure de démantèlement ainsi que le matériel utilisé sont présentés à l'Annexe A - Procédure de démantèlement de piles 18650. Durant le démantèlement, certaines dimensions physiques des piles sont obtenues : la hauteur du ruban (électrodes et collecteurs), le nombre, les dimensions et la position des « tabs » (lien entre les collecteurs de courant et l'extérieur de la pile). Les électrodes sont découpées après l'ouverture des piles pour obtenir deux types d'échantillons. Le premier est un morceau de 0.5 cm X 0.5 cm qui permet d'observer la surface de l'électrode. Le deuxième est un morceau de 1 cm X 2 cm qui permet d'observer la tranche de l'électrode. Pour ce faire, cet échantillon est enrobé d'un polymère de carbone et la surface est polie. La figure 3.1 présente les échantillons obtenus.

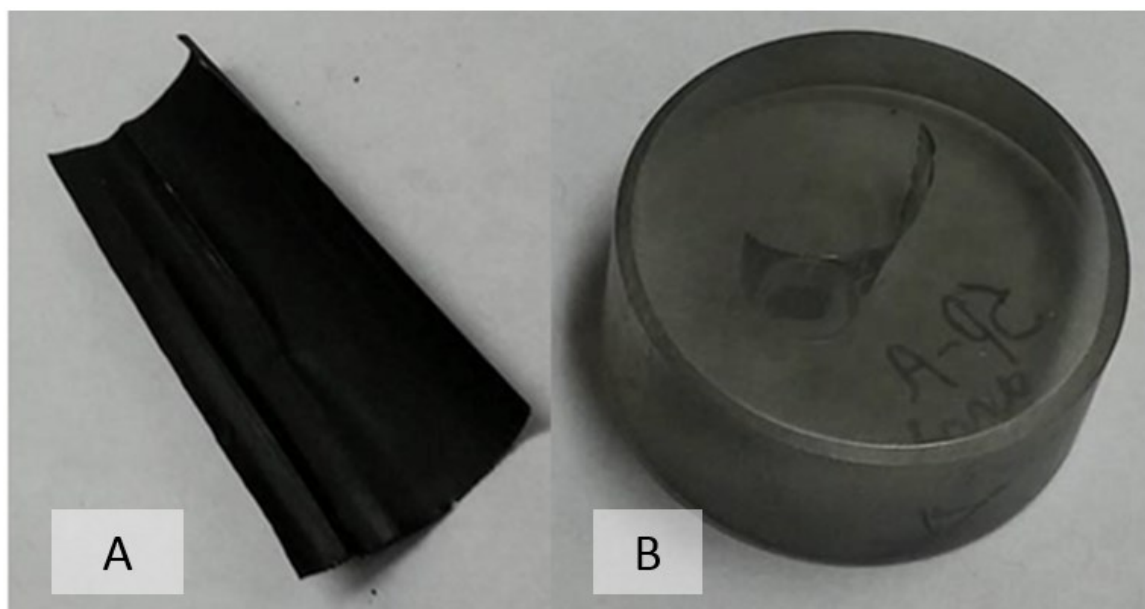


Figure 3.1 – Présentation des 2 types d'échantillons. L'échantillon A est utilisé pour voir la surface des électrodes et l'échantillon B est utilisé pour voir la section des électrodes et des collecteurs de courant

3.2 Mesures effectuées

Afin de mesurer les dimensions des électrodes, tel que l'épaisseur des électrodes et du collecteur de courant ainsi que le diamètre des particules des électrodes, un microscope électronique à balayage (MEB) FEG-SEM S-4700 de la marque HITACHI est utilisé. Les échantillons préalablement préparés pour les piles X et Y sont observés à différents grossissements variant de 600X jusqu'à 50 000X selon la mesure effectuée. Le tableau suivant présente les valeurs désirées :

Tableau 3.1 - Dimensions à mesurer lors de l'observation des échantillons des piles X et Y

	Collecteurs de courant	Électrode Positive	Électrode Négative
Épaisseur	Oui	Oui	Oui
Diamètre de particules	Non	Oui	Oui

Minimalement, 10 mesures sont effectuées et la moyenne de ces mesures est utilisée dans le modèle numérique.

4 MODÉLISATION

L'objectif de la modélisation est de faire varier des paramètres clés des piles simulées pour répliquer le comportement des piles utilisées par Hydro-Québec. Pour ce faire, le logiciel de modélisation « Battery Design Studio » (BDS) est utilisé. Les paramètres souhaités sont ensuite obtenus au moyen d'une procédure itérative en s'appuyant sur le modèle BDS. La figure suivante présente un schéma résumant l'étape de modélisation :

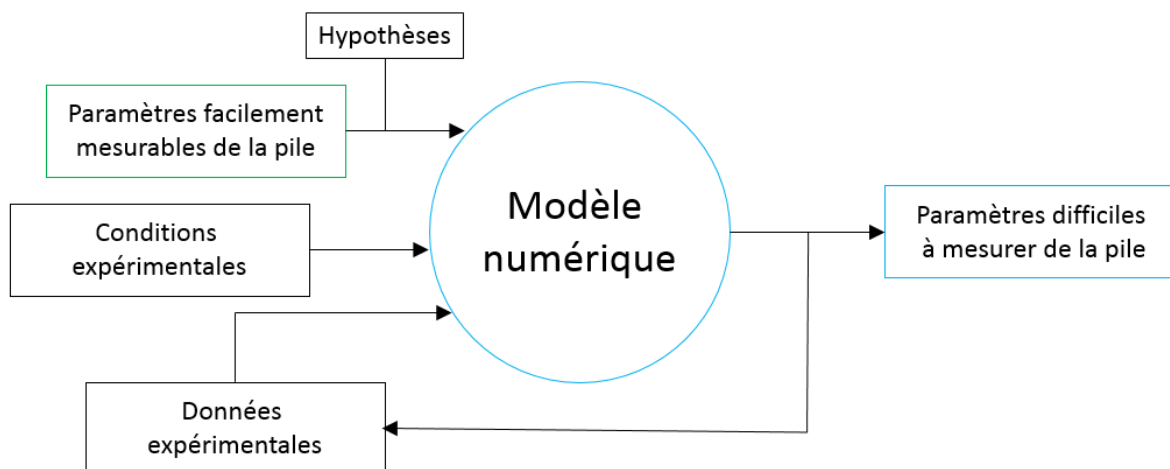


Figure 4.1 – Schéma résumant les étapes de modélisation

Dans un 1^{er} temps, les paramètres clés sont variés pour obtenir diverses solutions numériques qui sont comparées avec les mesures expérimentales. Dans un 2^e temps, les paramètres sont identifiés par une procédure itérative visant à minimiser l'erreur entre les deux groupes de données. Finalement, les paramètres obtenus sont testés en les soumettant à de nouvelles conditions et en les comparants avec les mesures expérimentales associées.

4.1 Battery Design Studio

BDS est un logiciel commercial conçu et distribué par CD-adapco. Il permet de concevoir et de tester des piles au lithium ou des piles Li-ions. L'utilisation de ce logiciel est divisée en deux sections : la conception de pile et la simulation.

4.1.1 Conception de pile

BDS permet la conception de pile de différentes géométries telles qu'un sandwich simple, une spirale ou un empilement. Les trois géométries de piles possibles sont présentées à la figure suivante :



Figure 4.2 – Géométries de piles disponibles dans BDS : le sandwich simple (à gauche), la spirale (au centre) et l'empilement (à droite).

Le sandwich simple peut être utilisé pour représenter une pile bouton, la spirale pour une pile cylindrique et l'empilement pour une pile prismatique, par exemple.

En plus de la géométrie globale de la pile, il est également possible de spécifier la géométrie des électrodes, c'est-à-dire, la façon dont les électrodes sont déposées sur les collecteurs et comment les collecteurs sont connectés aux pôles. Une de ces géométries est présentée à la figure suivante :

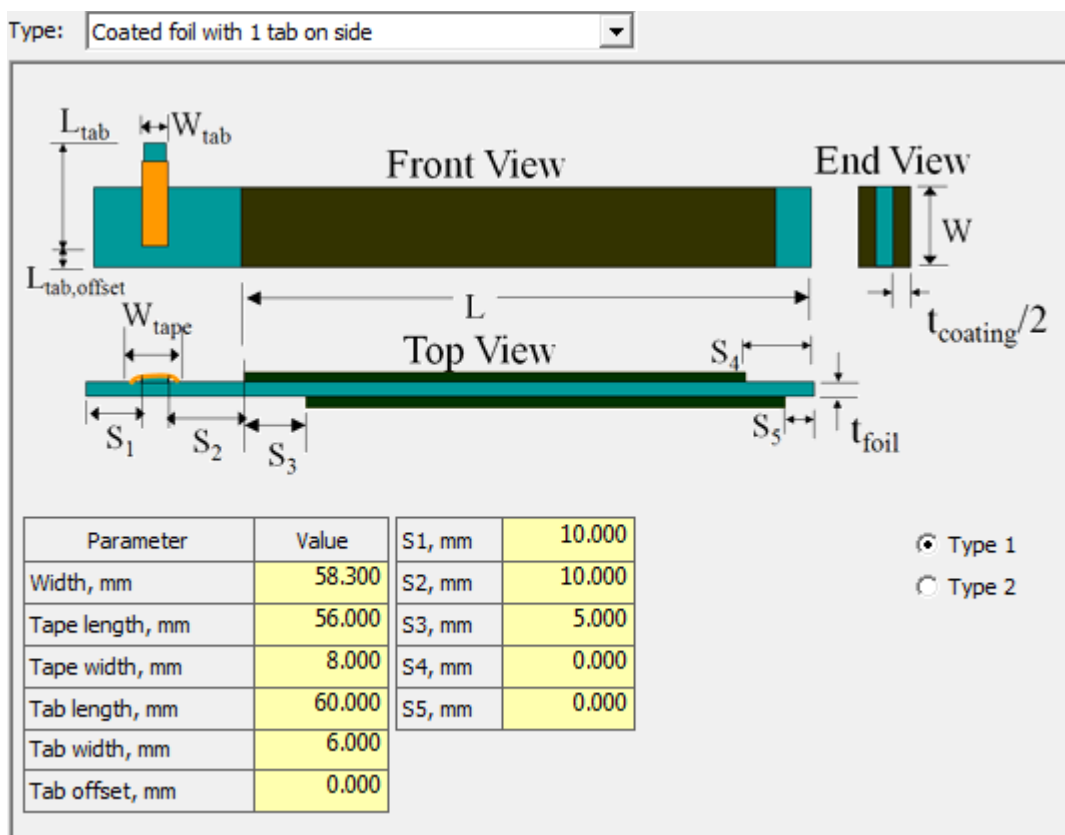


Figure 4.3 – Électrode ayant un dépôt des deux côtés du collecteur. Ici, un seul « tab » relie le collecteur aux pôles de la pile.

Une bibliothèque contenant les paramètres et compositions chimiques de plusieurs électrodes est incluse dans le logiciel. Celle-ci permet de choisir les matériaux actifs, les matériaux aidant la conductivité et les liants. Quelques exemples des matériaux répertoriés sont le LiFePO_4 , le LiMn_2O_4 , le LiCoO_2 , le LiNiPO_4 , le graphite, le noir de carbone, le PVDF (« polyvinylidene fluoride ») et le CMC (« carboxymethyl cellulose »). Il est possible de spécifier les matériaux ainsi que le pourcentage massique de ceux-ci dans la pile. La figure suivante présente un exemple de choix des matériaux dans BDS :

Formulation:		LiMn2O4				
Summary		Spinel Mn2O4	PVDF	Graphite2		
#	Material Type	Material Name	Weight Fraction	Volume Fraction	Density g/cm³	Cost \$/kg
1	Active Material	Spinel Mn2O4	0.950	0.899	4.300	10.00
2	Binder	PVDF	0.020	0.046	1.770	46.00
3	Conductivity Aid	Graphite2	0.030	0.055	2.200	10.00
	<Add>		1.000	1.000	4.067	10.72

Figure 4.4 – Choix des matériaux et de la fraction massique de chacun d’entre eux dans la pile. BDS permet de spécifier le rayon des particules du matériau actif ainsi que le coefficient de diffusion du lithium en milieu solide. De plus, une courbe du potentiel en circuit ouvert (OCP) est incluse pour les matériaux de la bibliothèque. Il est également possible pour l’utilisateur d’importer sa propre courbe. Finalement, des détails d’assemblages peuvent être spécifiés. Par exemple, pour les piles cylindriques, l’épaisseur du boîtier, le sens d’enroulement, le diamètre du mandrin d’enroulement et l’électrode qui débute le rouleau sont des paramètres pouvant être ajustés.

4.1.2 Simulation de pile

Le plus grand avantage d’un logiciel comme BDS est de pouvoir soumettre les piles préalablement construites à différentes conditions d’utilisation et de documenter leur réponse. Pour ce faire, il est possible de rédiger une suite de charge, décharge ou de repos dans BDS. Ceci s’appelle une procédure. Ensuite, une ou plusieurs procédures peuvent être enchaînées pour former un test. Les batteries virtuelles construites sont soumises aux tests et différents résultats sont obtenus selon le modèle utilisé. La figure suivante présente un exemple de procédure dans BDS :

Step		Control Condition		End Condition		Limit Condition		Report		Temp(°C)
#	Type	Type	Value	Type	Value	Type	Value	Volts(V)	Time*	
1	Rest			Time	1 hr			0.1	1 min	
2	Charge	Current	0.5 A	Voltage	3.4 V			0.1	1 min	
3	Charge	Voltage	3.4 V	Time	4 hr			0.1	1 min	
4	Discharge	Current	0.5 A	Voltage	2.7 V			0.1	1 min	
5	Rest			Time	30 s			0.1	1 min	
6	Discharge	Current	0.5 A	Voltage	2 V			0.1	1 min	
7	Charge	Current	0.5 A	Voltage	3.3 V			0.1	1 min	
8	Rest			Time	30 s			0.1	1 min	
9	Charge	Current	0.5 A	Voltage	3.4 V			0.1	1 min	
10	Charge	Voltage	3.4 V	Time	4 hr			0.1	1 min	
11	End									
	<add>									

Figure 4.5 – Exemple de procédure dans BDS.

BDS permet l'utilisation de plusieurs types de modèle. Cette section décrit 4 d'entre eux : Dual, Lump, Distributed NP et Distributed 3D. Plus d'informations sur ceux-ci ainsi que sur les autres modèles sont disponibles dans l'article de [Ramadesigan et al., 2012].

Premièrement, le modèle Dual est basé sur le modèle développé par [Fuller et al., 1994]. Par contre, celui présent dans BDS utilise un solveur à bandes pentadiagonales et une structure de donnée plus efficace en sauvegardant uniquement la concentration en milieu solide à chaque pas de temps. Ce modèle est considéré pseudo-2D puisqu'il s'agit d'un modèle 1D qui résout le potentiel en phase solide et liquide, la concentration en phase solide et liquide, le flux de surface des cations lithium et le courant net de la phase liquide à chaque nœud de la cellule.

Deuxièmement, le modèle Lump est le même que le Dual à l'exception de l'équation différentielle partielle pour la diffusion en milieu solide qui est résolue approximativement pour accélérer les calculs. Pour plus de détails, se référer à l'article de [Wang et Srinivasan, 2002].

Troisièmement, le modèle Distributed NP est basé sur le modèle Dual. Par contre, ce modèle permet d'utiliser plusieurs matériaux actifs. Cette spécificité n'est pas utile pour ce projet. Par contre, ce modèle semble plus stable lors de la convergence que le modèle Dual et c'est pour cette raison qu'il est utilisé dans les prochaines étapes.

Finalement, le modèle Distributed 3D fonctionne de la même façon que le Distributed NP, mais il ajoute une dimension. La distribution du courant est donc calculée dans un plan plutôt que dans une ligne. Ce modèle demande beaucoup plus de temps de calcul et n'est pas recommandé lorsque plusieurs cycles sont nécessaires, comme lors de l'étude du

vieillessement. De plus, celui-ci est instable et la convergence est difficile à atteindre à moins d'utiliser des C-rate très petits (plus petit que C/2).

4.1.3 Résumé

BDS est utilisé comme logiciel de modélisation pour évaluer le potentiel qu'il possède. De plus, il permet d'inclure dans le modèle la géométrie des piles cylindriques 18650 commerciales. Il offre une interface facile d'utilisation et plusieurs modèles permettant d'adapter les simulations à la précision et à la complexité souhaitées. Par contre, le code du logiciel n'est pas accessible et ne peut être facilement modifié par l'utilisateur pour le bonifier.

4.2 Calibration et validation

La calibration du modèle consiste à la construction de la pile au sein de BDS, la définition de la procédure de décharge et le choix des paramètres qui seront modifiés pour calibrer le modèle. Une fois le modèle calibré, celui-ci est testé à l'aide de nouvelles conditions et est comparé aux résultats expérimentaux associés à ces conditions. Cette étape s'appelle la validation.

4.2.1 Construction de la pile

Tout d'abord, les électrodes sont définies. Les paramètres obtenus lors de la caractérisation (voir chapitre 3) tels que la disposition des « tabs », le diamètre des particules, la largeur du ruban, l'épaisseur des électrodes et l'épaisseur des collecteurs de courant sont insérés à cet endroit du modèle.

Il est impératif de définir le potentiel en circuit ouvert (OCP) du matériau actif des électrodes puisque BDS combine les OCP de la cathode et de l'anode pour représenter la courbe OCP de la pile complète. La courbe OCP du graphite de l'anode, fournie dans la bibliothèque de BDS, est utilisée. Par contre, pour la cathode, la courbe est obtenue en déchargeant une pile contenant la cathode et une électrode de référence en lithium. Ce travail a été effectué par Walter Wakem Fankem en collaboration avec le département de chimie de l'Université de Sherbrooke. Cette pile a été fabriquée en recyclant la cathode des piles X et Y lors du démantèlement. La figure suivante présente les courbes OCP pour les cathodes des piles X et Y :

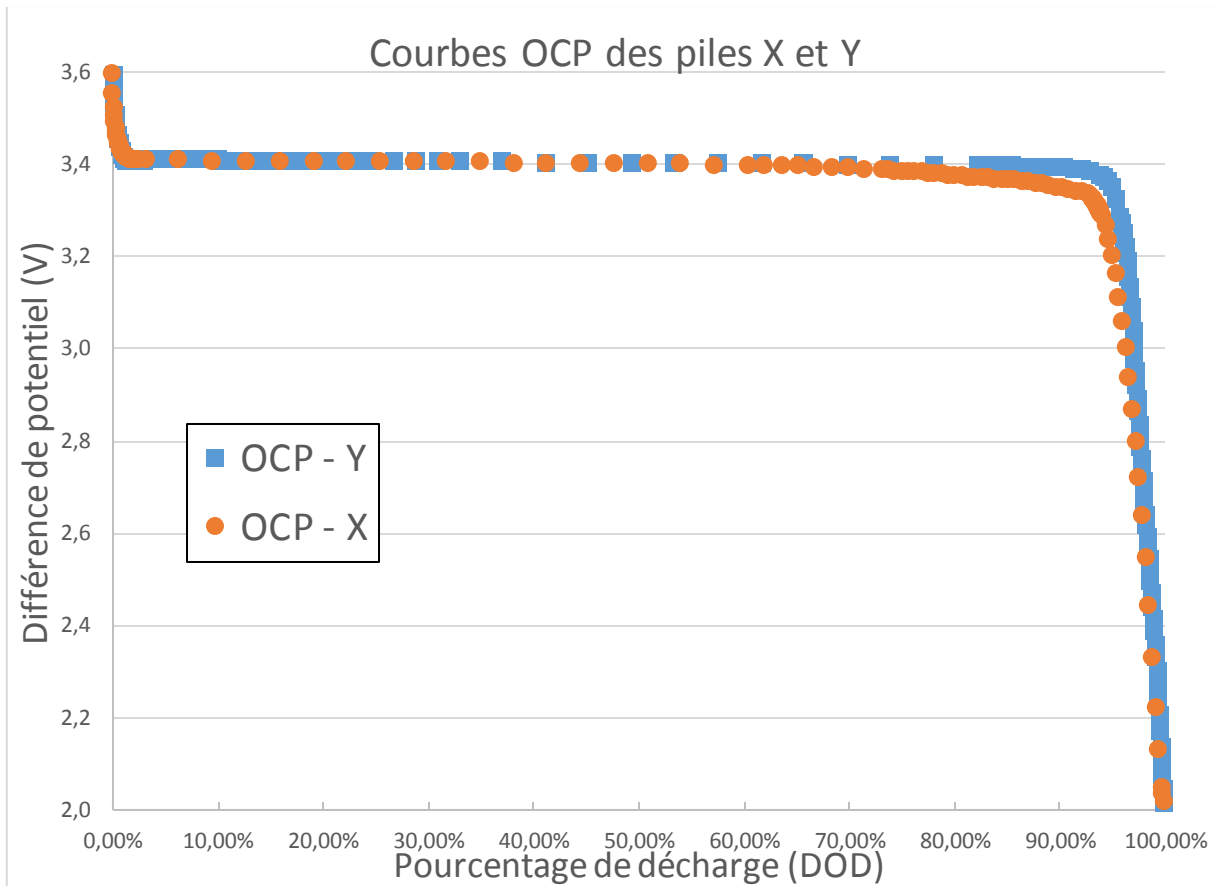


Figure 4.6 – Courbes OCP des piles X (cercles) et Y (carrés)

Les courbes OCP peuvent être séparées en trois parties : une diminution rapide du potentiel en début de décharge, un plateau à potentiel quasi constant et une perte de potentiel rapide en fin de décharge. Ces sections des courbes de décharge peuvent être modifiées en changeant certains paramètres de la pile, comme présenté à la section 2.2.

4.2.2 Procédure de décharge

Pour pouvoir comparer les données de simulation obtenues avec BDS à celles obtenues d'Hydro-Québec, les conditions auxquelles sont soumises les piles doivent être identiques. Deux types de données obtenues par Hydro-Québec ont été retenus : décharge à courant constant de 0.5 A et décharge à courant constant de 1.05 A. Les décharges commencent avec une pile pleine et se termine lorsque la pile atteint un potentiel de 2 V. Ces deux groupes de données seront utilisés en calibration et en validation du modèle respectivement. La figure suivante présente celles-ci :

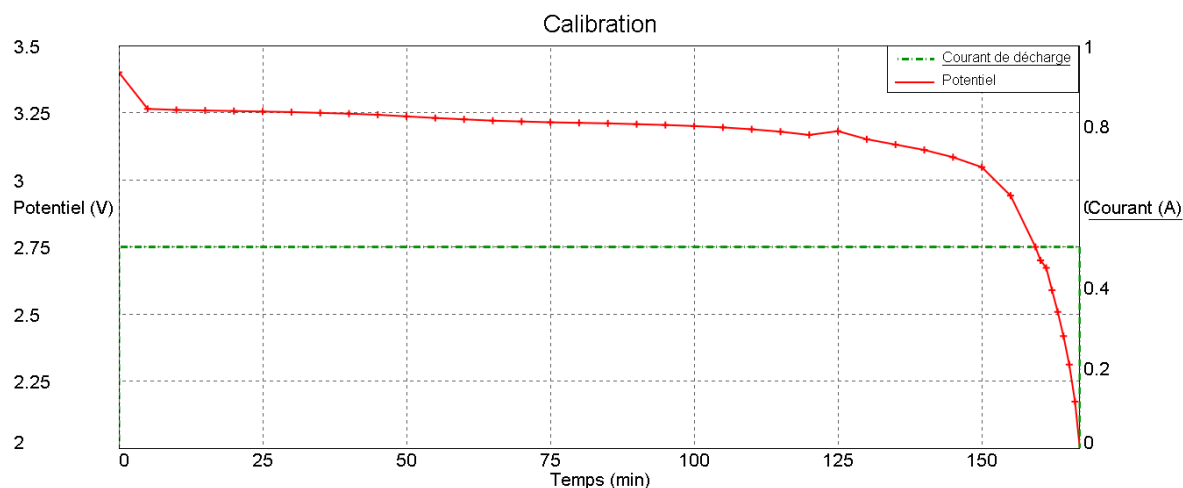


Figure 4.7 – Décharge d’une pile X fournie par Hydro-Québec. Graphique du potentiel lors de la décharge (ligne pleine) et le courant lors de la décharge (ligne pointillée), utilisé pour la calibration du modèle de la pile X.

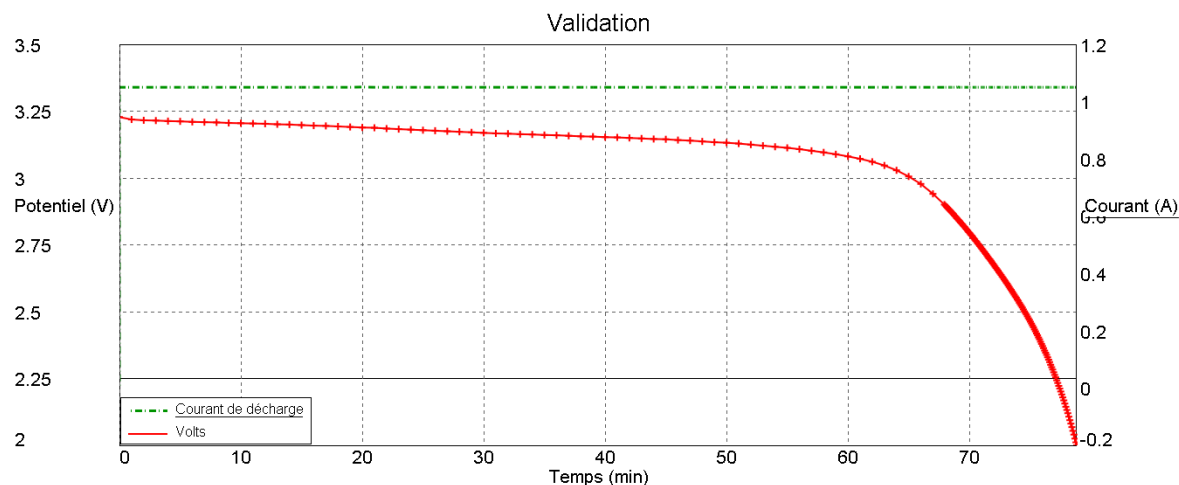


Figure 4.8 – Décharge d’une pile X fournie par Hydro-Québec. Graphique du potentiel lors de la décharge (ligne pleine) et le courant lors de la décharge (ligne pointillée), utilisé pour la validation du modèle de la pile X.

Ces procédures sont enregistrées dans BDS et sont utilisées lors des simulations.

4.2.3 Paramètres modifiés

Finalement, les paramètres qui seront modifiés pour calibrer le modèle aux données d’Hydro-Québec sont présentés à la page suivante.

Tableau 4.1 – Paramètres modifiés lors de la calibration du modèle

	Paramètres
Cathode	Densité de courant d'échange (i_0)
	Coefficient de diffusion solide
	Tortuosité
	Conductivité électrique
	% Matériau Actif
Anode	Densité de courant d'échange (i_0)
	Coefficient de diffusion solide
	Tortuosité
	Conductivité électrique

L'impact de chacun de ses paramètres sur la courbe de décharge de la pile sera évalué.

5 RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION

Les piles X et Y ont les mêmes composantes, mais celles-ci ont des dimensions et des caractéristiques différentes. Elles sont toutes deux formées d'une cathode de LFP avec un collecteur de courant en aluminium et d'une anode en graphite avec un collecteur de courant en cuivre. Les dimensions suivantes sont obtenues pour les deux types de piles : les informations concernant les « tabs » (nombre, position et dimensions) pour l'anode et la cathode, l'épaisseur du collecteur de courant et des électrodes ainsi que le diamètre des particules des électrodes. Les piles contiennent également des séparateurs. Par contre, aucune mesure n'a été effectuée sur ceux-ci. Les paramètres obtenus lors de la caractérisation permettent de diminuer le nombre d'inconnus du modèle numérique. Ainsi, lors de la juxtaposition des courbes expérimentales et simulées, ces paramètres pourront rester constants. La totalité des résultats obtenus est présentée à la fin de cette section.

5.1 Anode

Les anodes des piles X et Y sont observées lors du démantèlement et au MEB. Les dimensions suivantes sont obtenues.

5.1.1 « Tabs »

Les « tabs » sont disposés de la même façon pour la pile X et Y, c'est-à-dire, un « tab » à chaque bout fixé directement sur le collecteur de courant. La hauteur de l'électrode est également mesurée à ce moment. La figure 5.1 présente la position des « tabs » et la hauteur de l'électrode.

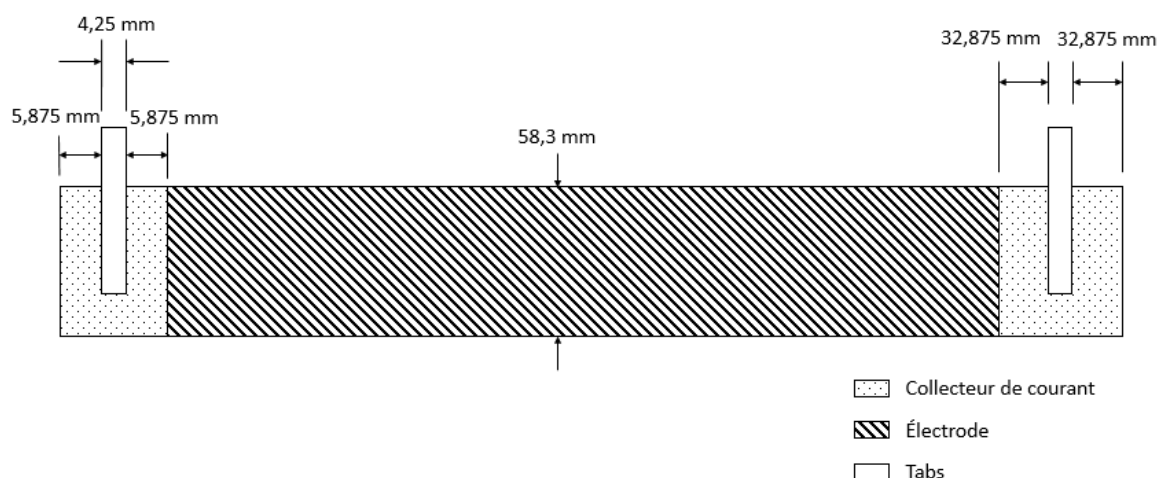


Figure 5.1 – Disposition des « tabs » sur le rouleau et hauteur de l'anode des piles X et Y
La largeur des « tabs » est de 4.25 mm. Ils sont positionnés au milieu d'un espace entre la fin du rouleau et le début de l'électrode. L'espace au début du rouleau est de 16 mm et celle à la fin du rouleau est de 70 mm. La hauteur du rouleau est de 58.3 mm.

5.1.2 Épaisseur du collecteur de courant et de l'anode

Les épaisseurs du collecteur de courant et de l'anode sont obtenues en observant l'échantillon B (voir Figure 3.1) à l'aide du MEB avec un grossissement de 50 000X. Les images suivantes sont obtenues :

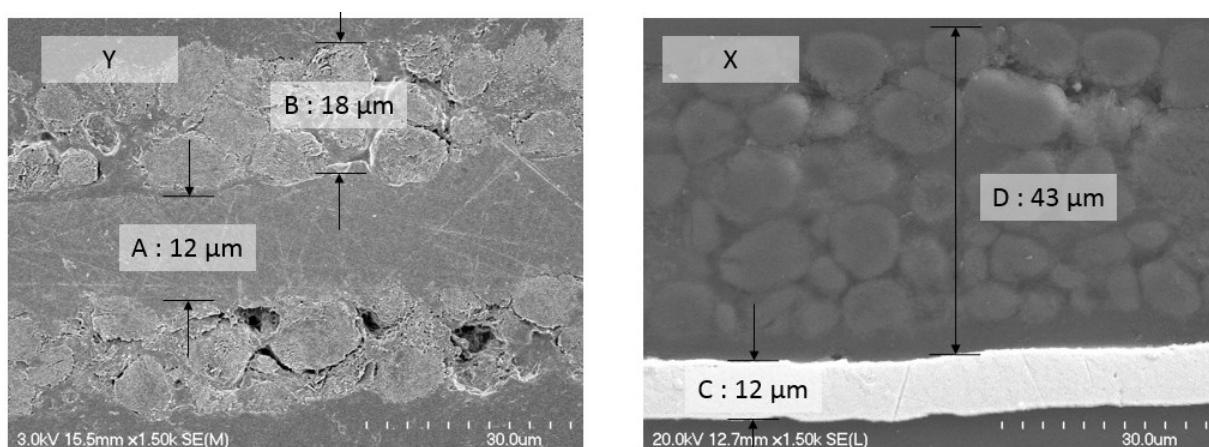


Figure 5.2 – Image microscopique des échantillons B des piles X et Y. A et C : Mesure de l'épaisseur du collecteur de courant. B et D : Mesure de l'épaisseur de l'anode.

L'épaisseur du collecteur de courant de l'anode des piles X et Y est de 12 μm . L'épaisseur de l'anode pour les piles X est de 43.16 μm avec un écart-type de 1.16 μm alors que pour les

piles Y, elle est de $17.53\text{ }\mu\text{m}$ avec un écart-type de $1.95\text{ }\mu\text{m}$. Le nombre de mesures effectuées pour les épaisseurs est de 15.

5.1.3 Diamètre des particules de l'anode

Le diamètre des particules de carbone de l'anode est obtenu en observant l'échantillon A (voir Figure 3.1) à l'aide du MEB avec un grossissement de 700X et de 2000X. Les figures suivantes présentent les images obtenues :

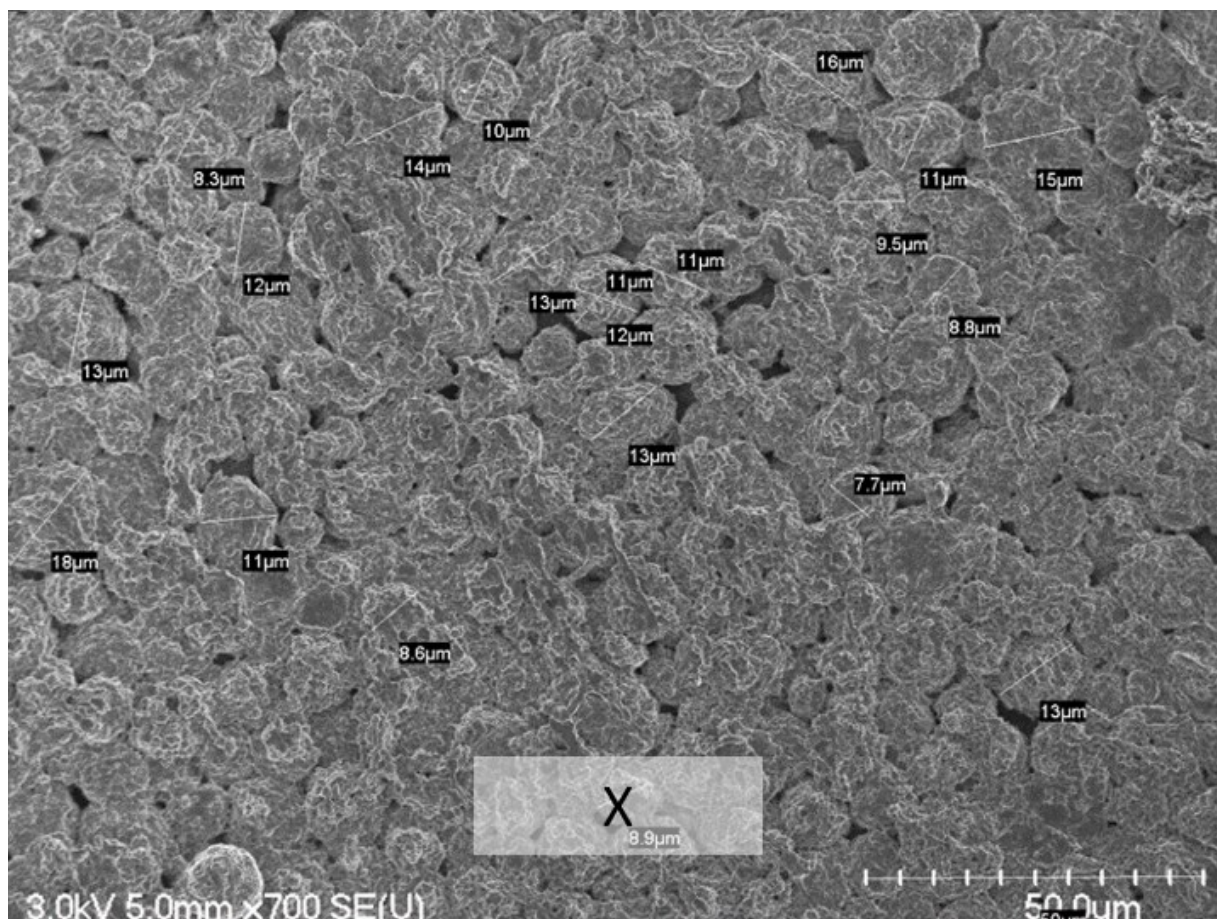


Figure 5.3 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile X.

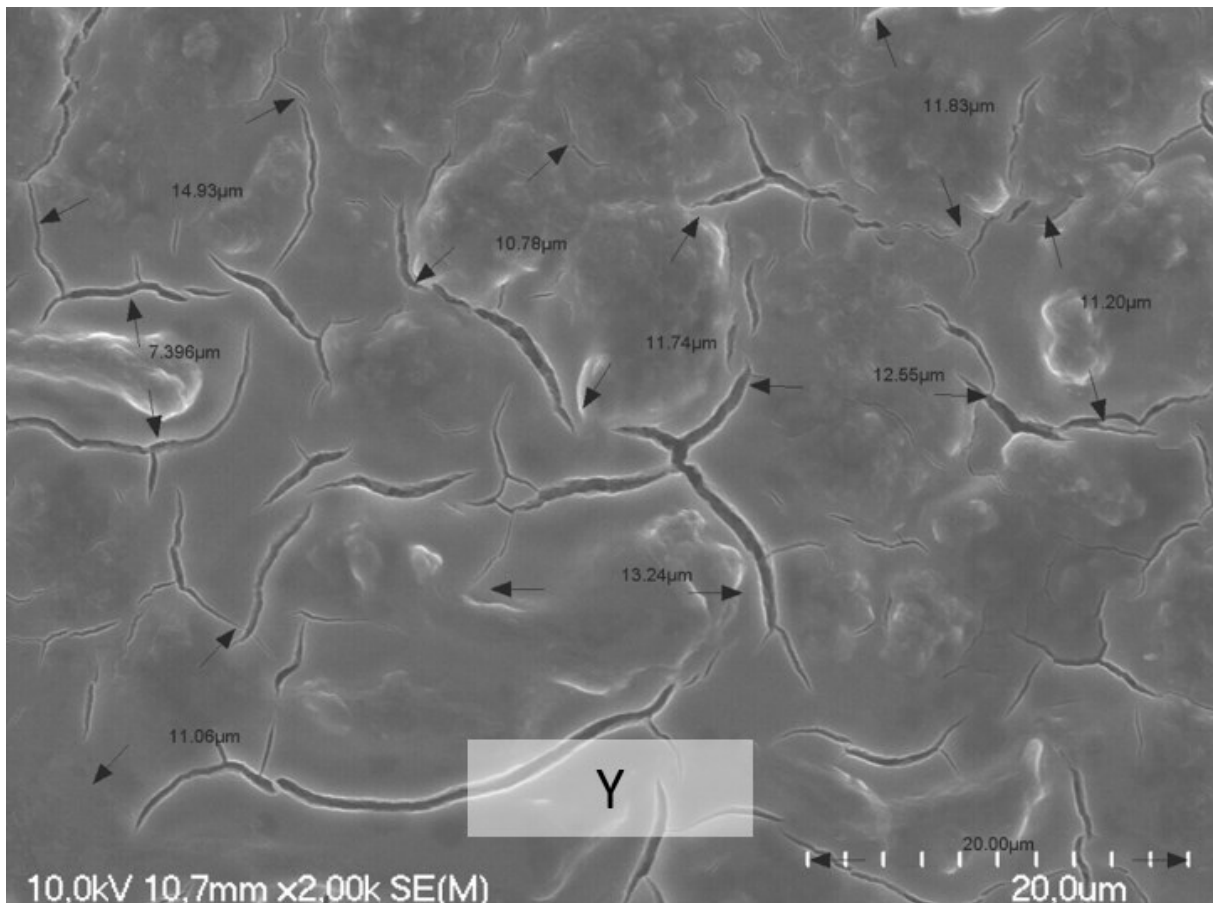


Figure 5.4 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile Y.

Le voltage (respectivement 3 kV et 10 kV) et la distance entre l'échantillon et le capteur (respectivement 5 mm et 10.7 mm) diffèrent entre les figures 5.3 et 5.4 ce qui cause une différence d'apparence à la surface des échantillons. Pour les piles X, le diamètre de particules moyen est de 11.13 μm avec un écart-type de 2.65 μm . 36 mesures ont été effectuées. Pour les piles Y le diamètre moyen est de 11.78 μm avec un écart-type de 1.84 μm . 15 mesures ont été effectuées.

5.1.4 Résumé

Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour l'anode des piles X et Y.

Tableau 5.1 – Résumé des paramètres anodiques mesurés lors de la caractérisation des piles X et Y.

Paramètre	Pile X			Pile Y		
	Moyenne	Erreur / Écart-type	Nombre de mesures		Erreur / Écart-type	Nombre de mesures
Hauteur	58.3 mm	± 0.05 mm	1	58.3 mm	± 0.05 mm	1
Largeur des Tabs	4.3 mm	± 0.05 mm	1	4.25 mm	± 0.05 mm	1
Position des Tabs	À chaque bout	N/A	N/A	À chaque bout	N/A	N/A
Épaisseur du collecteur	12 μ m	± 1 μ m	1	12 μ m	± 1 μ m	1
Épaisseur de l'électrode	43.16 μ m	1.16 μ m	15	17.53 μ m	1.95 μ m	15
Diamètre de particule	11.13 μ m	2.65 μ m	36	11.78 μ m	1.84 μ m	15

Les mesures ayant été effectuées une seule fois sont des vérifications de valeurs attendues. À la suite de l'observation de l'anode des piles X et Y, il est constaté que celles-ci sont très semblables. En effet, la seule valeur qui diffère significativement est l'épaisseur de l'électrode. Ce paramètre est probablement utilisé par le fabricant pour ajuster la capacité de l'anode par rapport à la cathode. Ainsi, à partir de maintenant, tous les autres paramètres de l'anode sont considérés les mêmes pour les deux types de piles.

5.2 Cathode

Les cathodes des piles X et Y sont observées lors du démantèlement et au MEB. Les dimensions obtenues sont présentées dans les sous-sections suivantes.

5.2.1 « Tabs »

La cathode a un seul « tab » et il est positionné dans un espace sans électrode au milieu du rouleau. Cet espace a une largeur de 16 mm et la largeur du « tab » est de 4.25 mm. La hauteur de l'électrode est également mesurée et est de 58.3 mm. La figure suivante présente la position du « tab » et la hauteur de l'électrode :

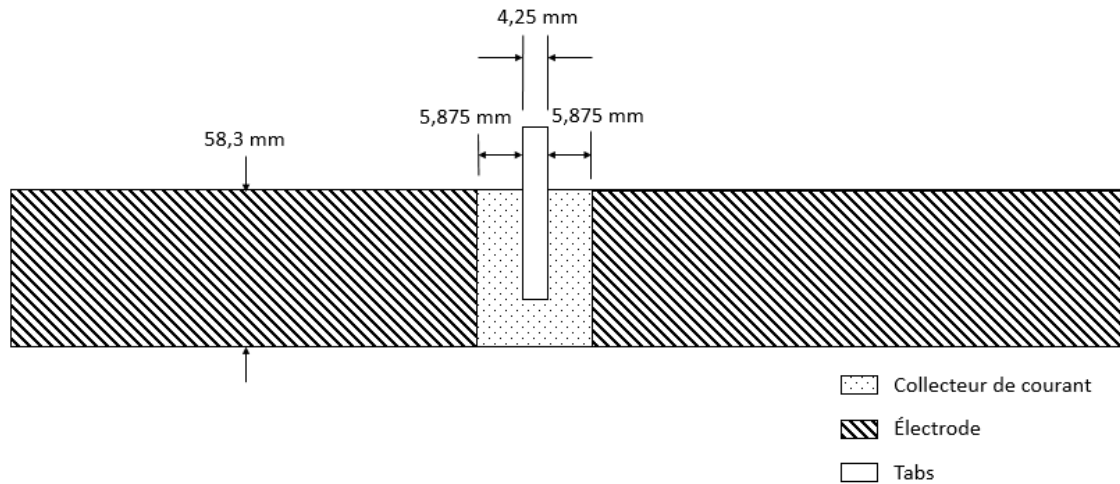


Figure 5.5 – Positionnement du « Tab » et hauteur de la cathode.

5.2.2 Épaisseur du collecteur de courant cathodique et de la cathode

Ces dimensions sont obtenues en observant l'échantillon B (voir Figure 3.1) à l'aide du MEB avec un grossissement de 900X et de 600X. Les images suivantes sont obtenues :

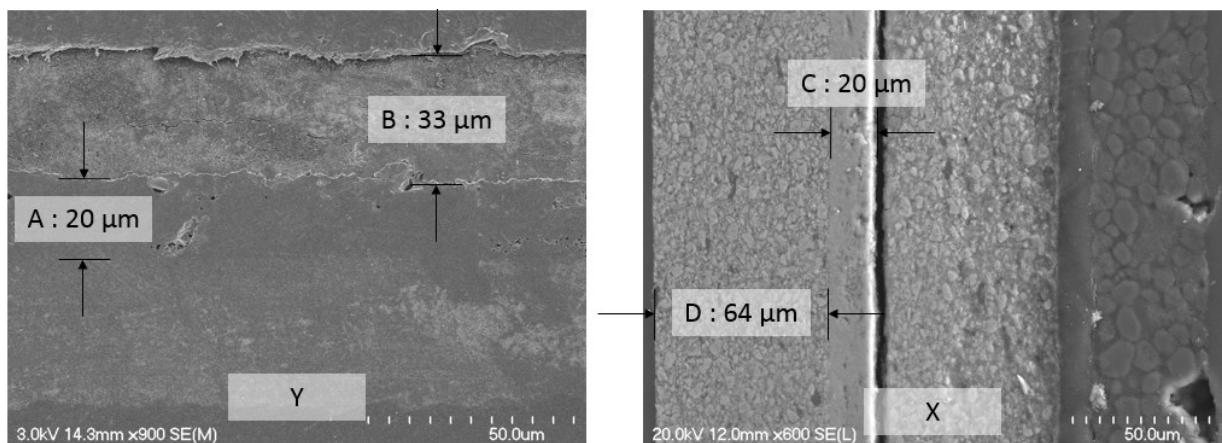


Figure 5.6 – Image microscopique des échantillons B des piles X et Y. A et C : Mesure de l'épaisseur du collecteur de courant. B et D : Mesure de l'épaisseur de la cathode.

L'épaisseur du collecteur de courant des piles X et Y est de 20 μm. Après avoir effectué 10 mesures, l'épaisseur moyenne de la cathode pour la pile X est de 64.31 μm avec un écart-type de 0.12 μm. Pour la pile Y, 10 mesures ont également été effectuées et l'épaisseur moyenne est de 32.73 μm avec un écart-type de 0.61 μm.

5.2.3 Diamètre des particules de la cathode

Le diamètre des particules de LFP de la cathode est obtenu en observant l'échantillon A (voir Figure 3.1) à l'aide du MEB avec un grossissement de 10 000X. Les figures suivantes présentent les images obtenues :

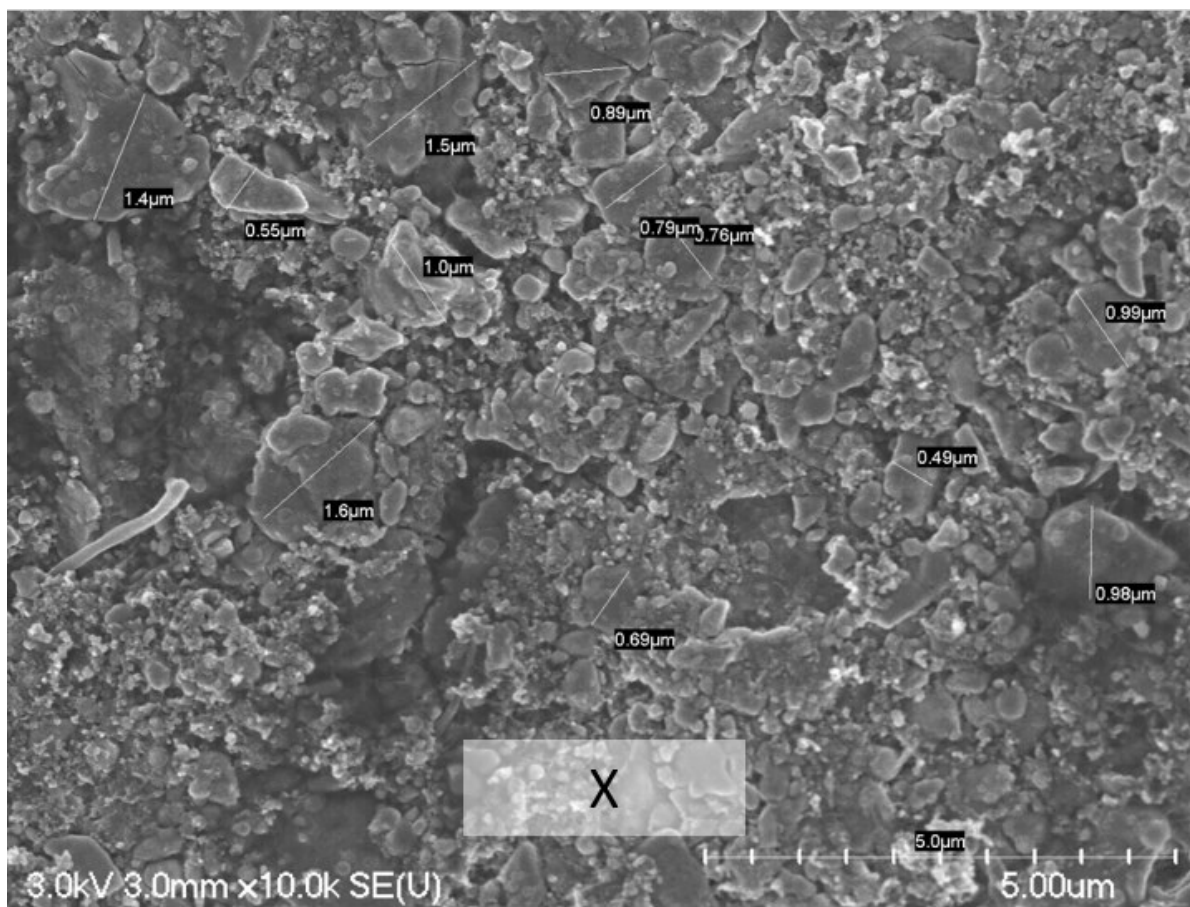


Figure 5.7 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile X.

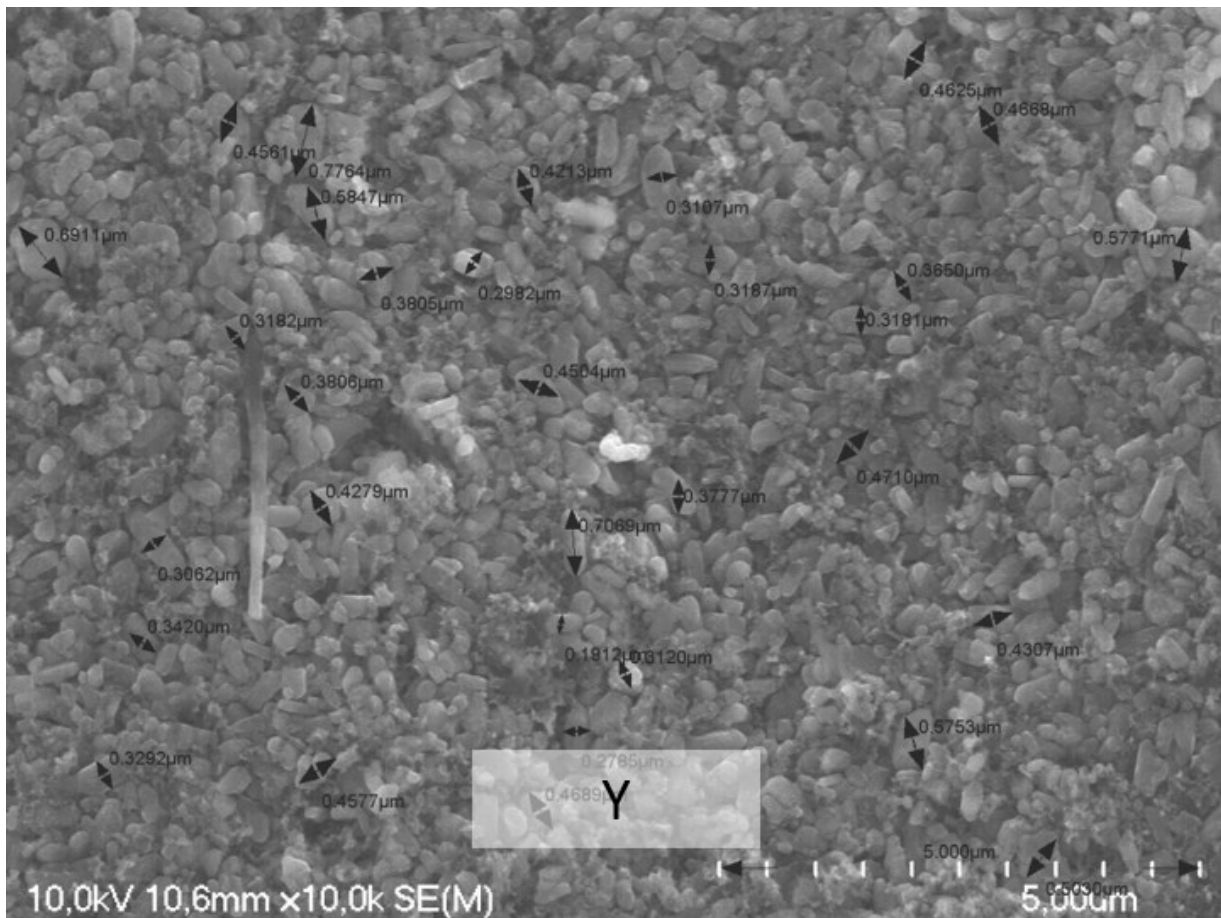


Figure 5.8 – Image microscopique de l'échantillon A de la pile Y.

Pour s'assurer que les particules mesurées sont bel et bien du LFP, une analyse de cartographie élémentaire avec « Energy dispersive X-ray Spectroscopy » (EDS) est effectuée. Cette analyse consiste à exciter les éléments présents sur l'échantillon avec un faisceau de rayon X pour favoriser l'émission de rayons X de ceux-ci. L'appareil capte ensuite ces rayons et, puisque la structure atomique de chaque élément est unique, il est possible d'identifier les éléments présents et de les positionner sur un échantillon. Dans ce cas-ci, le but est de différencier les particules de LFP et celles de carbone, un additif ajouté pour augmenter la conductivité électrique de la cathode. Les zones contenant du carbone (en rouge) sont identifiées ainsi que celles contenant de l'oxygène (élément présent dans le LFP, en vert). La figure 5.9 présente les images obtenues à la suite de l'analyse.

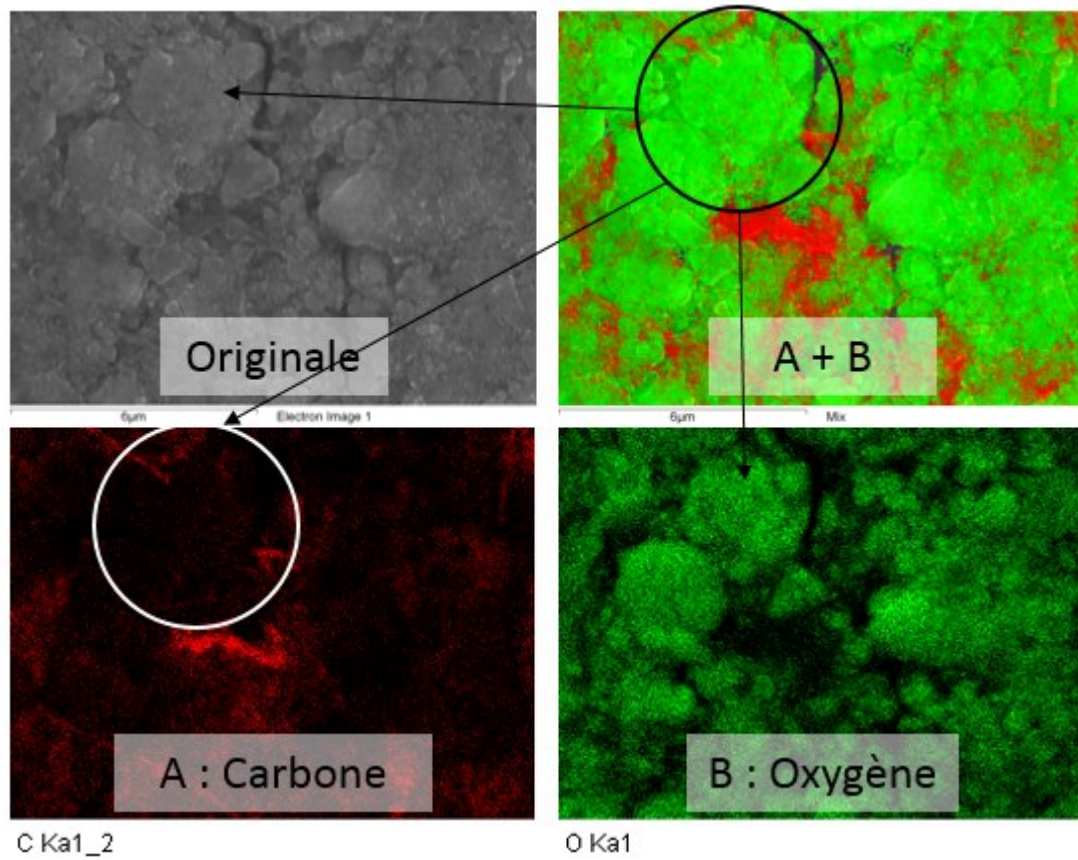


Figure 5.9 – Cartographie élémentaire d’une image microscopique de la cathode d’une pile X. La présence d’oxygène (en vert) sur les grosses particules permet de conclure qu’il s’agit de LFP. Le carbone (en rouge) est situé entre les grosses particules.

L’analyse situe les molécules d’oxygène sur les grandes particules et les molécules de carbone sur les petites situées entre les grandes particules. Ceci permet d’affirmer que les grandes particules sont en LFP (oxygène du LiFePO_4) et que les petites particules sont en carbone. Les grandes particules présentes sur les images microscopiques sont mesurées pour obtenir le diamètre des particules de LFP. Pour les piles X, 62 mesures sont effectuées et un diamètre moyen obtenu de $1.18 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0.44 \mu\text{m}$. Pour les piles Y, 55 mesures sont effectuées et le diamètre moyen obtenu est de $0.40 \mu\text{m}$ avec un écart-type de $0.13 \mu\text{m}$.

5.2.4 Résumé

Le tableau suivant présente les résultats obtenus pour la cathode des piles X et Y.

Tableau 5.2 – Résumé des paramètres cathodique mesurés lors de la caractérisation des piles X et Y.

Paramètre	Pile X			Pile Y		
	Moyenne	Erreur / Écart-type	Nombre de mesures		Erreur / Écart-type	Nombre de mesures
Hauteur	58.3 mm	± 0.05 mm	1	58.3 mm	± 0.05 mm	1
Largeur des Tabs	4.25 mm	± 0.05 mm	1	4.2 mm	± 0.05 mm	1
Position des Tabs	Un seul au milieu du rouleau	N/A	N/A	Un seul au milieu du rouleau	N/A	N/A
Épaisseur du collecteur	20 μm	± 1 μm	1	20 μm	± 1 μm	1
Épaisseur de l'électrode	64.31 μm	0.12 μm	10	32.73 μm	0.61 μm	10
Diamètre de particule	1.18 μm	0.44 μm	62	0.40 μm	0.13 μm	55

Les mesures ayant été effectuées une seule fois sont des vérifications de valeurs attendues.

6 RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION

Cette section présente les résultats obtenus lors de la calibration et la validation des modèles simulant les piles X et Y ainsi que l'analyse de ces résultats. L'objectif de la modélisation est de déterminer la valeur de différents paramètres de la pile telle que la densité de courant d'échange (i_0), le coefficient de diffusion solide du Li^+ , la tortuosité, la conductivité électrique et le pourcentage de matériau actif. La sensibilité de ces paramètres est évaluée en les faisant varier et en observant la variation de la courbe de décharge. Les figures suivantes présentent deux résultats illustrant la tendance observée lors de l'étude de sensibilité.

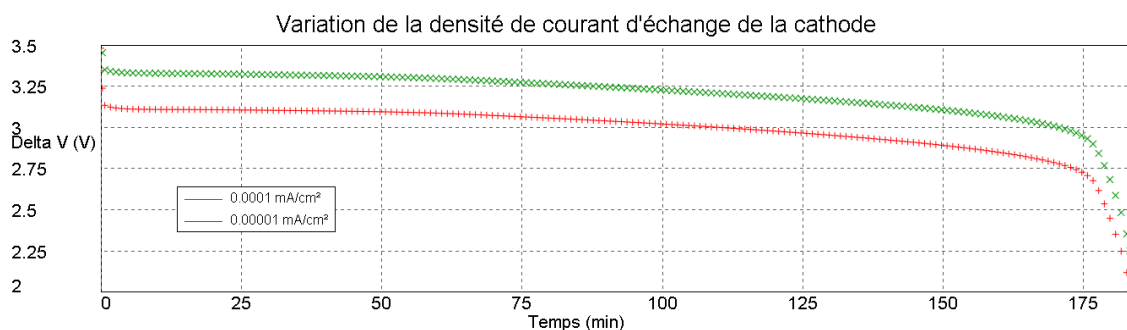


Figure 6.1 – Étude de sensibilité de la densité de courant d'échange de la cathode. Comparaison entre une valeur de 0.00001 mA/cm² (+) et 0.0001 mA/cm² (x).

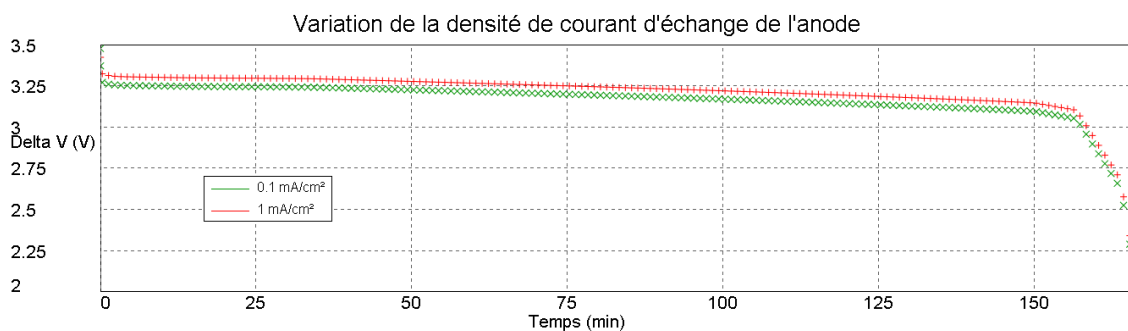


Figure 6.2 – Étude de sensibilité de la densité de courant d'échange de l'anode. Comparaison entre une valeur de 1 mA/cm² (+) et 0.1 mA/cm² (x).

Le pourcentage de variation est d'environ 6.5 % pour la cathode et de 1.5 % pour l'anode.

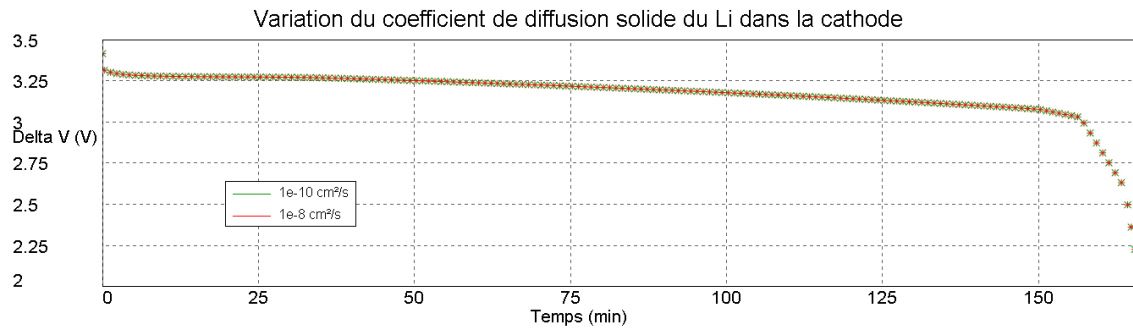


Figure 6.3 – Étude de sensibilité du coefficient de diffusion solide du Li dans la cathode. Comparaison entre une valeur de $1e-8 \text{ cm}^2/\text{s}$ (+) et $1e-10 \text{ cm}^2/\text{s}$ (x).

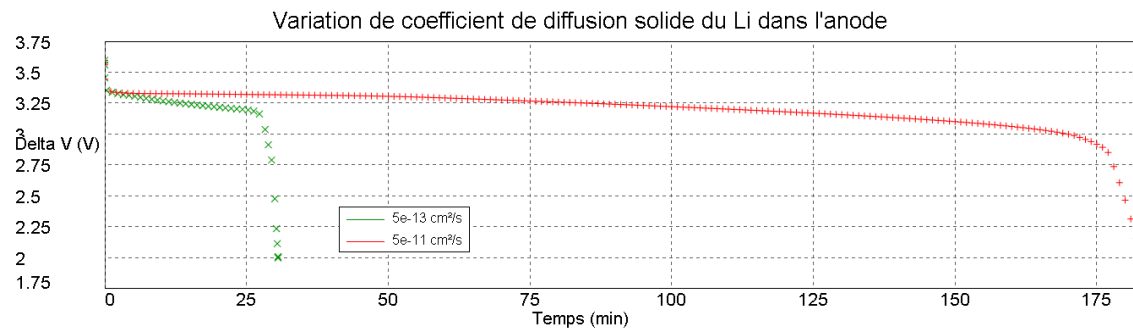


Figure 6.4 – Étude de sensibilité du coefficient de diffusion solide du Li dans l'anode. Comparaison entre une valeur de $5e-11 \text{ cm}^2/\text{s}$ (+) et $5e-13 \text{ cm}^2/\text{s}$ (x).

La variation associée au coefficient de diffusion solide du Li dans la cathode est pratiquement nul alors qu'une modification du même ordre de grandeur pour l'anode change énormément la capacité de la pile.

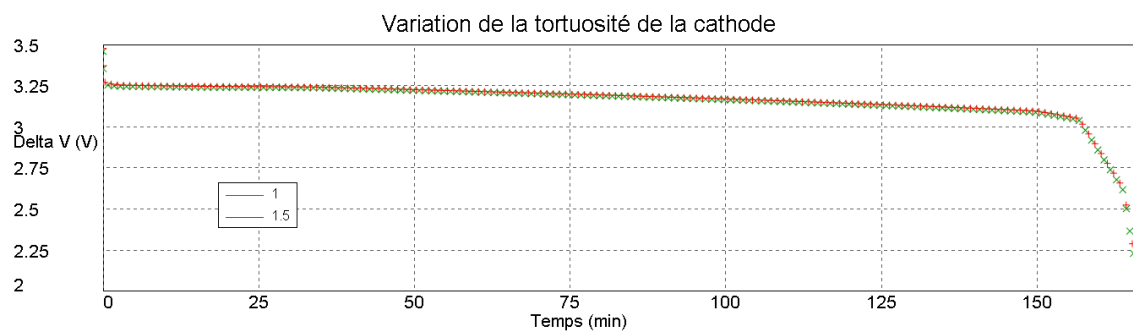


Figure 6.5 – Étude de sensibilité de la tortuosité de la cathode. Comparaison entre une valeur de 1.5 (+) et 1 (x).

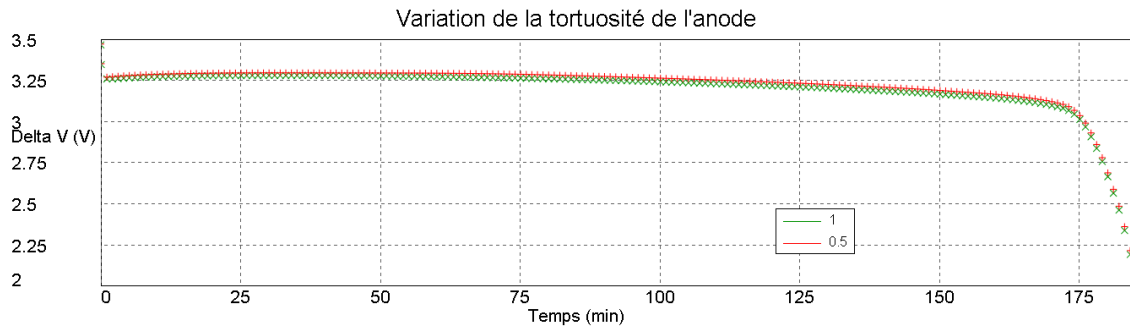


Figure 6.6 – Étude de sensibilité de la tortuosité de l'anode. Comparaison entre une valeur de 0.5 (+) et 1 (x).

Les courbes de décharge de la cathode et de l'anode ne varient presque pas lorsque la tortuosité est modifiée.

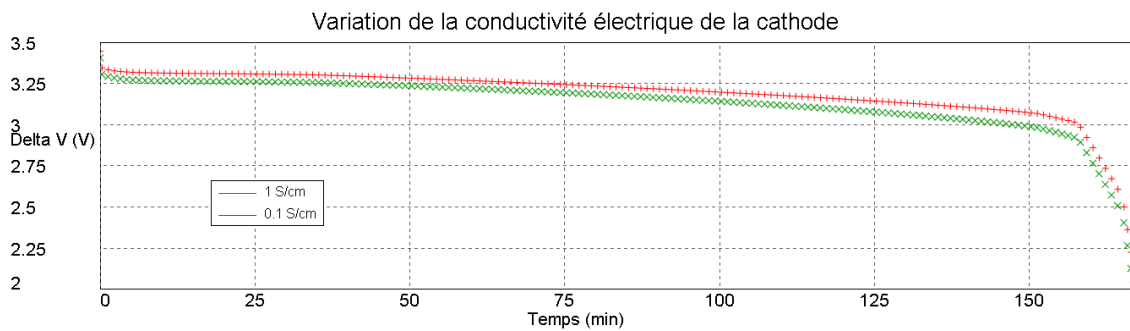


Figure 6.7 – Étude de sensibilité de la conductivité électrique de la cathode. Comparaison entre une valeur de 0.1 S/cm (+) et 1 S/cm (x).

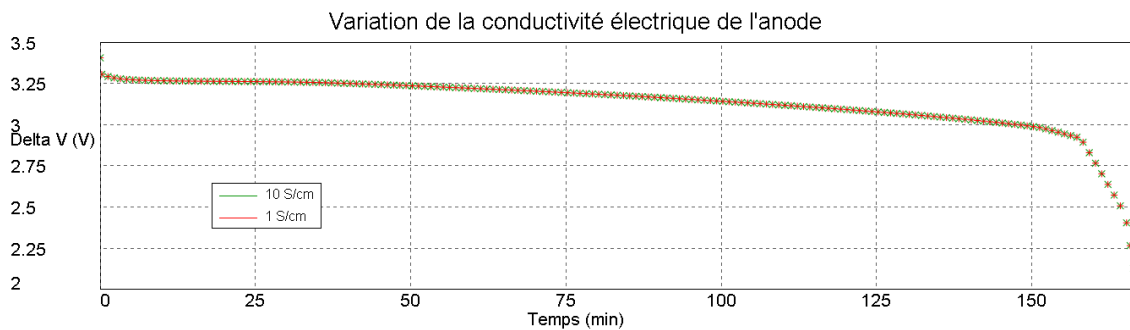


Figure 6.8 – Étude de sensibilité de la conductivité électrique de l'anode. Comparaison entre une valeur de 1 S/cm (+) et 10 S/cm (x).

La variation observé pour la courbe de décharge de la cathode entre la valeur de 0.1 S/cm et 1 S/cm est d'environ 1.9 %. La variation de la courbe de décharge de l'anode est de moins de 1 %.

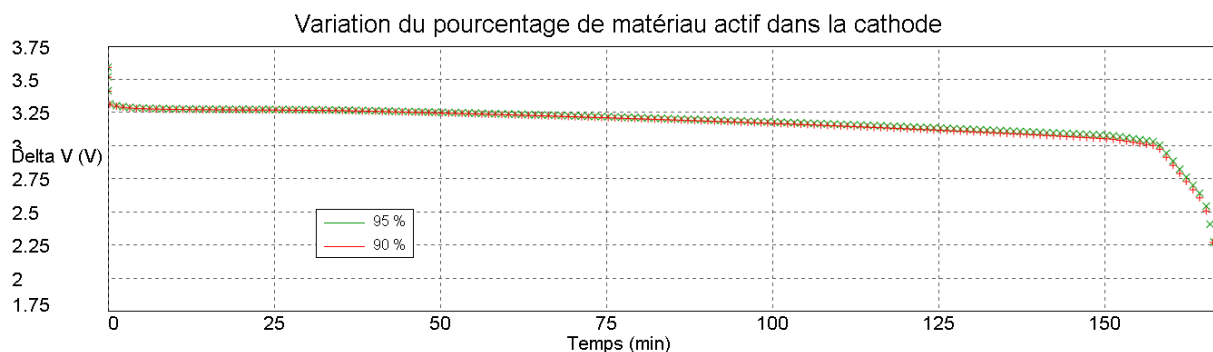


Figure 6.9 – Étude de sensibilité du pourcentage de matériau actif (LFP) dans la cathode
Comparaison entre une valeur de 90 % (+) et 95 % (x).

La variation observée lorsque le pourcentage de matériau actif passe de 90 % à 95 % est de moins de 1 %.

Finalement, grâce aux résultats obtenus durant l'étude de sensibilité, il est possible d'identifier les paramètres les plus importants (plus de 5 % de variation). Ceux-ci sont quantifiés durant la calibration. Les autres sont considérés négligeables et des valeurs utilisées dans les travaux de recherches de [Doyle et Fuentes, 2003; Doyle et al., 1996; Srinivasan et Newman, 2004] sont utilisées durant la modélisation. Le tableau 6.1 présente l'importance des différents paramètres.

Tableau 6.1 – Sensibilité de différents paramètres pour les piles X et Y.

	Paramètres	Impact sur la courbe
Cathode	Densité de courant d'échange (i_0)	Important
	Coefficient de diffusion solide	Négligeable
	Tortuosité	Négligeable
	Conductivité électrique	Négligeable
	% Matériau Actif	Négligeable
Anode	Densité de courant d'échange (i_0)	Négligeable
	Coefficient de diffusion solide	Important
	Tortuosité	Négligeable
	Conductivité électrique	Négligeable

À la suite de ces observations, il est possible de conclure que le phénomène dominant à la cathode de LFP est la cinétique d'intercalation des ions Li^+ puisque la densité de courant d'échange influence directement celui-ci. En contrepartie, le phénomène dominant à l'anode est le transfert de masse étant donné qu'il est fortement influencé par le coefficient de diffusion solide.

6.1 Modélisation de la pile X

Cette section présente les résultats obtenus lors de la modélisation de la pile X en calibration et en validation. Les résultats obtenus avec BDS sont comparés avec les résultats expérimentaux. La différence entre les deux est ensuite expliquée.

6.1.1 Calibration

La pile simulée est soumise à une décharge à courant constant de 0.5 A à une température de 25°C pour répliquer les conditions expérimentales utilisée par Hydro-Québec. Le tableau suivant présente les valeurs obtenues, pour les paramètres préalablement définis comme importants lors de la calibration :

Tableau 6.2 – Paramètres importants obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile X

	Paramètres	Valeur
Cathode	Densité de courant d'échange (i_0)	0.0002 mA/cm ²
Anode	Coefficient de diffusion solide	1.068e ⁻¹¹ cm ² /s

La valeur de densité de courant d'échange obtenue semble très faible lorsqu'elle est comparée aux travaux d'autres chercheurs. Par exemple, les articles de [Doyle et Fuentes, 2003] et de [Doyle et al., 1996] obtiennent des valeurs dont l'ordre de grandeur est d'environ 10⁻² mA/cm². Pour le coefficient de diffusion solide de l'anode, [Srinivasan et Newman, 2004] obtiennent une valeur de 9e⁻¹⁰ cm²/s. Les valeurs obtenues ici sont donc plus faible que celles de la littérature.

Le tableau 6.3 présente les valeurs des paramètres négligeables.

Tableau 6.3 – Paramètres négligeables obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile X

	Paramètres	Valeur
Cathode	Coefficient de diffusion solide	$1e^{-11}$ cm ² /s
	Tortuosité	1.75
	Conductivité électrique	0.1 S/cm
	% Matériau Actif	90 %
Anode	Densité de courant d'échange (i_0)	1 mA/cm ²
	Tortuosité	1
	Conductivité électrique	1 S/cm

En simulant la décharge des piles X avec BDS, la courbe de décharge suivante est obtenue et est comparée avec la courbe de décharge expérimentale obtenu par Hydro-Québec :

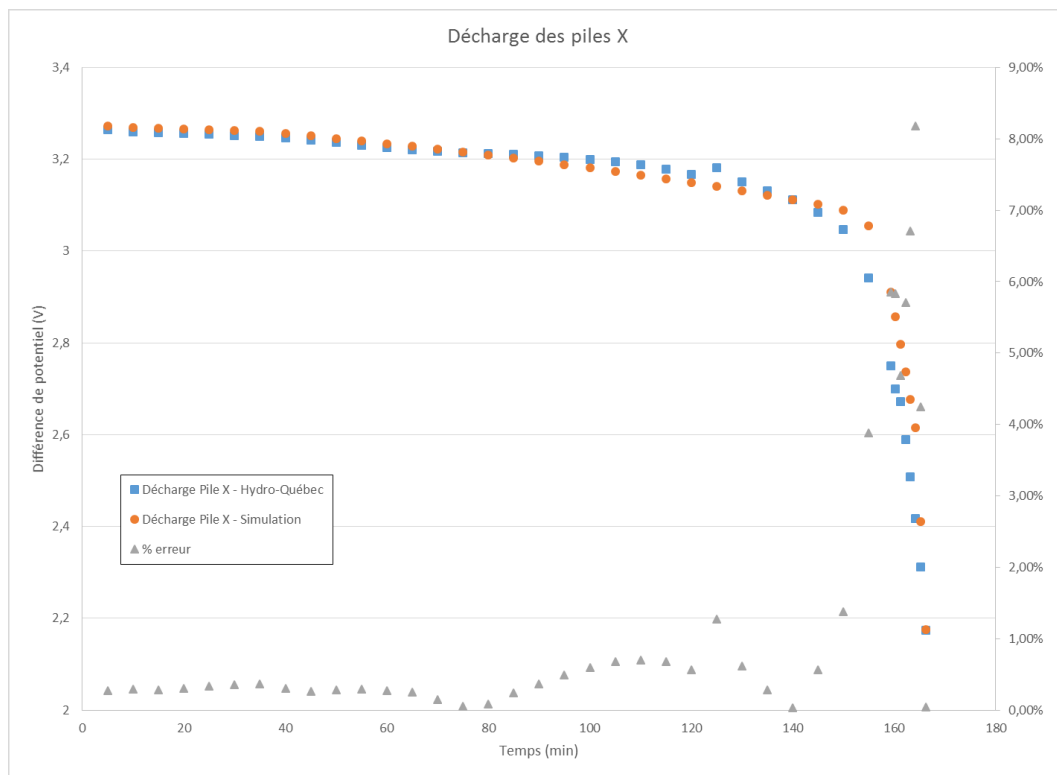


Figure 6.10 – Comparaison entre la courbe de décharge obtenue expérimentalement par Hydro-Québec (carrés) et celle obtenue avec BDS (cercles) des piles X. Le pourcentage d'erreur entre les deux courbes est présenté sur l'axe vertical de droite (triangles).

En observant le graphique dans son ensemble, il est possible de dire que la tendance générale des courbes est la même : un plateau de décharge autour de 3.2 V et une décharge rapide après environ 160 minutes de décharge. Les plateaux des deux courbes sont très semblables (moins de 1 % d'erreur), mais à la fin de la décharge, l'erreur entre les deux courbes augmente. L'erreur maximale est de 8.18 %. Les courbes possèdent un R^2 de 0.972. Il est attendu que l'erreur entre les différences de potentiels des deux courbes augmente drastiquement à la fin de la décharge puisque la pente est très abrupte. En d'autres mots, une petite différence sur le temps de décharge augmente beaucoup l'erreur.

6.1.2 Validation

Les conditions expérimentales à répliquer pour la validation est une décharge à courant constant de 1.05 A à 25°C. La courbe de décharge obtenue avec BDS est comparée avec la courbe expérimentale dans la figure suivante :

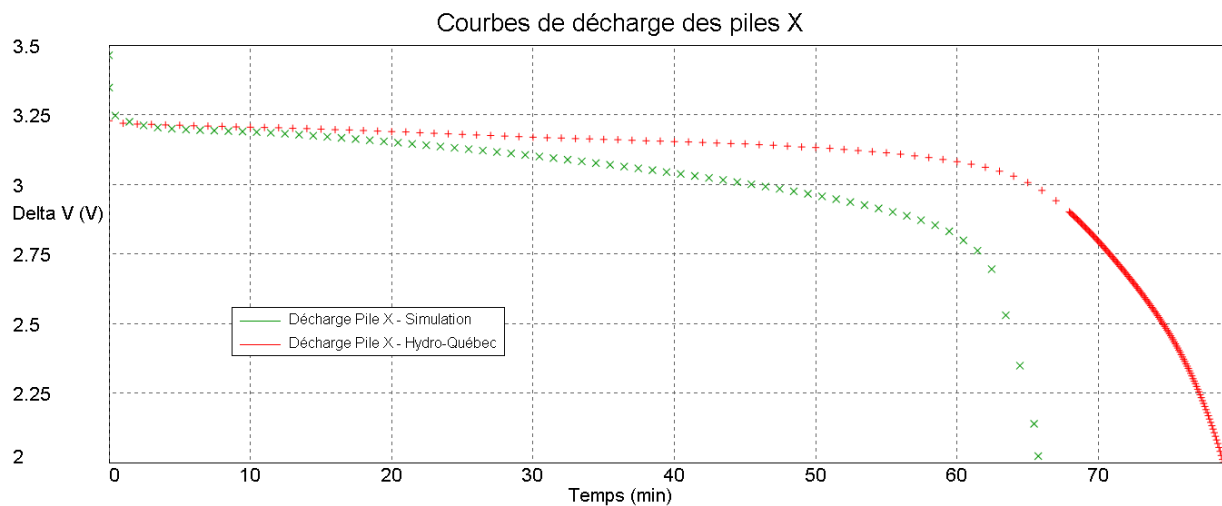


Figure 6.11 – Courbes de décharges obtenues lors de la validation à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (+) et celle obtenue en simulation (x) des piles X.

Contrairement à la calibration, la courbe simulée de validation est beaucoup moins proche des mesures expérimentales. En effet, une différence de 16.56 % est observable. Cette erreur est expliquée en deux étapes.

Premièrement, le modèle ne prend pas en compte l'augmentation de température à l'intérieur de la pile. Ce phénomène s'accroît lorsque le courant de décharge augmente. Avec

l'augmentation locale de la température, certains paramètres changent comme le coefficient de diffusion solide, ce qui a un impact sur la capacité de la pile. Lors des tests effectués par Hydro-Québec, la température à la surface de la pile (externe) a augmenté jusqu'à 27°C. Il est évident que la température interne a atteint un degré plus élevée, supposée ici à 30°C. La figure suivante présente la variation de capacité liée à l'augmentation de la température de la pile :

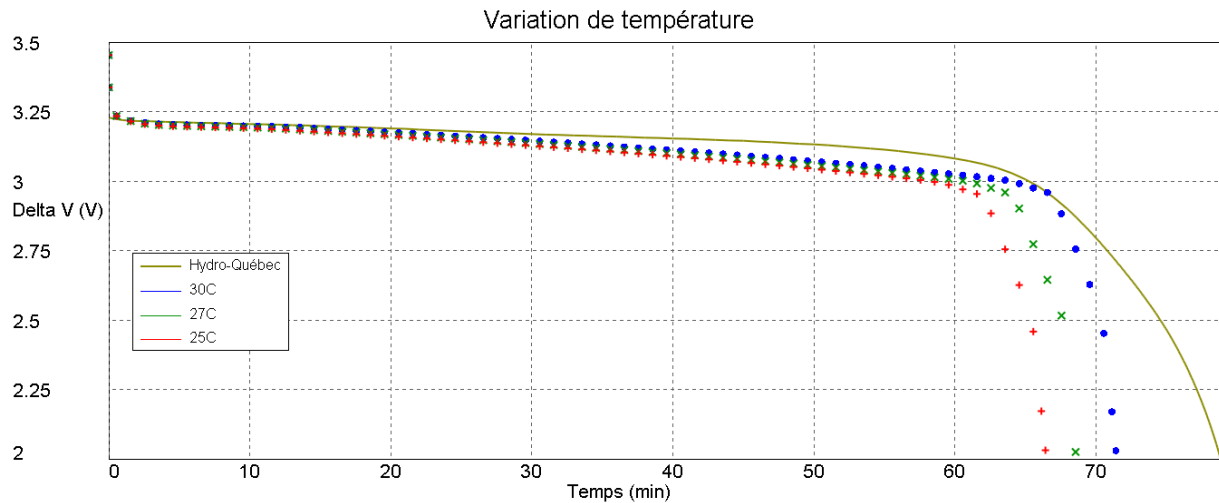


Figure 6.12 – Courbes de décharges des piles X obtenues lors de la variation de température à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine), celle obtenue par simulation à 25°C (+), celle à 27°C (x) et celle à 30°C (*).

Une augmentation notable de la capacité est remarquée au fur et à mesure que la température augmente. Le pourcentage d'amélioration de la capacité à 27°C et à 30°C est respectivement de 17.23 % et de 40.44 %. Une partie de l'erreur peut être expliquée par ce phénomène.

Deuxièmement, les travaux de [Delacourt et Safari, 2011] démontrent un lien entre l'augmentation du C-rate et la diminution du diamètre effectif de particule. Ceci peut être expliqué par une hypothèse formulée par [Andersson, et al., 2001] c'est-à-dire, un modèle mosaïque. Il est posé que lorsque le courant augmente, de nouvelles frontières sont formées à l'intérieur de la particule et celles-ci délimitent de nouveaux domaines de diffusion qui sont plus petits que la particule originale. À faible courant, seulement quelques frontières sont créées, mais à courant élevé, il y a création d'un grand nombre de ces frontières ce qui réduit le diamètre de particule apparent de la pile et augmente la surface effective de réaction. La figure suivante présente cette hypothèse :

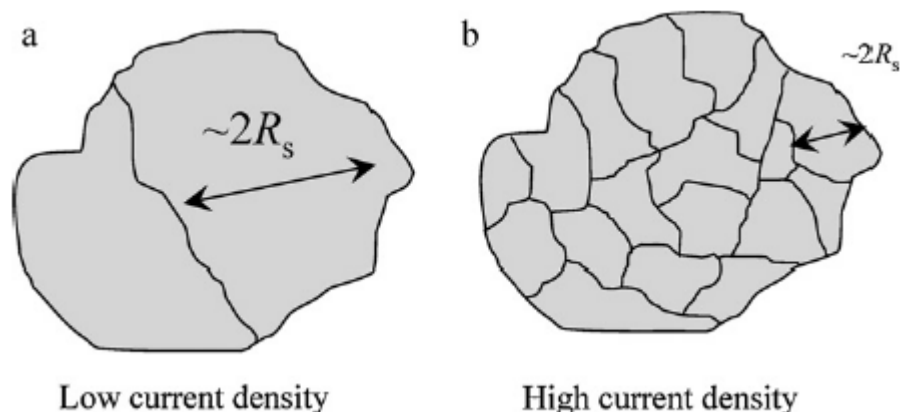


Figure 6.13 – (a) Particule soumise à un faible courant où se sont créés quelques nouveaux domaines de diffusion. (b) Particule soumise à un fort courant. Créations de plusieurs nouveaux domaines de diffusion et diminution du diamètre de particule apparent. [Delacourt et Safari, 2011]

En prenant en compte cette hypothèse, le rayon des particules de la cathode et de l'anode a été varié. Les figures suivantes présentent les résultats obtenus :

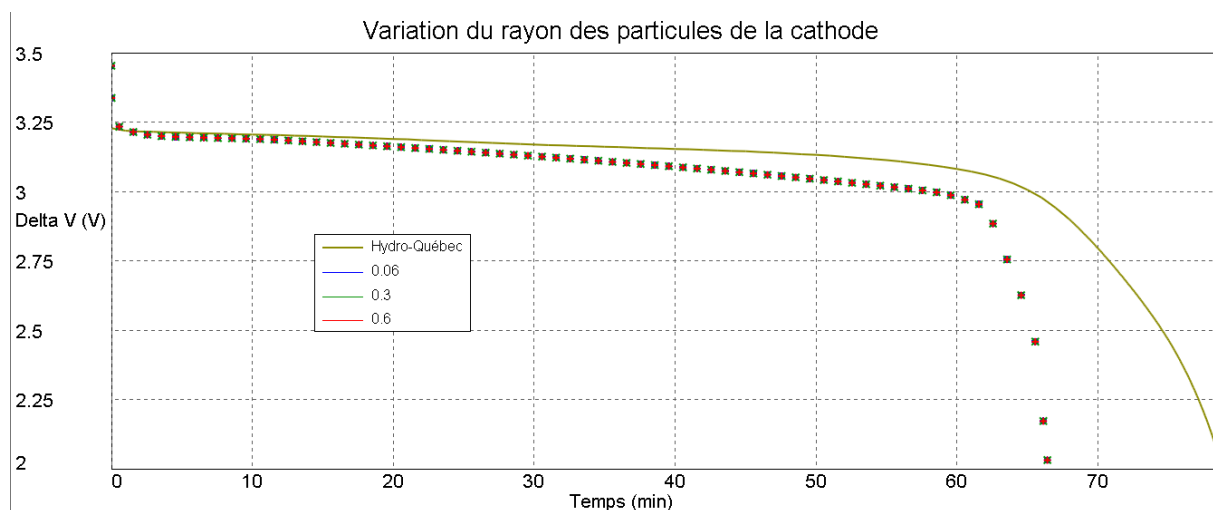


Figure 6.14 – Courbes de décharges des piles X obtenues en variant le rayon des particules de la cathode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 0.6 μm (+), les plus petits de 0.3 μm (x) et de 0.06 μm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine)

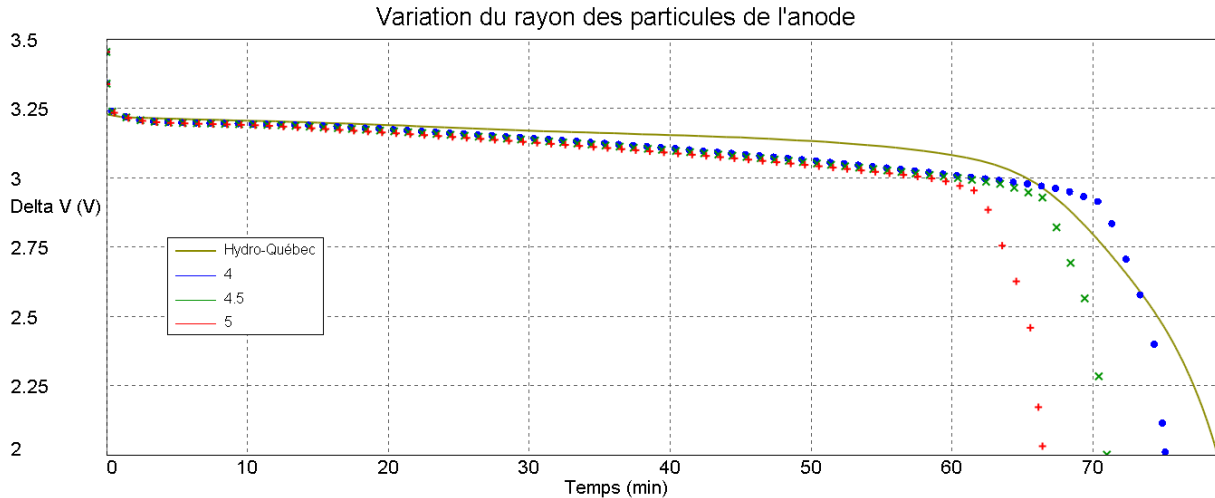


Figure 6.15 – Courbes de décharges des piles X obtenues en variant le rayon des particules de l'anode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 5 µm (+), les plus petits 4.5 µm (x) et 4 µm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine).

La variation du rayon de la cathode n'a pas d'effet sur la capacité. Par contre, la variation de celui de l'anode influence grandement la capacité de la pile. Le pourcentage d'amélioration de la capacité avec le diamètre de 4.5 µm et de 4 µm est respectivement de 36.47 % et de 70.18 %. L'erreur restante peut être expliquée de cette façon.

6.2 Modélisation de la pile Y

Cette section est très semblable à la précédente puisqu'elle présente les résultats obtenus lors de la modélisation de la pile Y en calibration et en validation. Les résultats expérimentaux sont comparés avec les résultats obtenus avec BDS et la différence entre les deux est expliquée.

6.2.1 Calibration

Lors de la calibration, BDS impose un courant de décharge de 0.5 A et une température de 25°C à la pile pour simuler les conditions expérimentales d'Hydro-Québec. Le tableau 6.4 présente les valeurs obtenues, pour les paramètres préalablement définis comme importants lors de la calibration.

Tableau 6.4 – Paramètres importants obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile Y

	Paramètres	Valeur
Cathode	Densité de courant d'échange (i_0)	0.0002 mA/cm ²
Anode	Coefficient de diffusion solide	$7.337e^{-12}$ cm ² /s

Comme pour les piles X, ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par d'autres chercheurs (voir section 6.1.1). Le tableau suivant présente les valeurs des paramètres négligeables :

Tableau 6.5 – Paramètres négligeables obtenus à la suite de la calibration du modèle de la pile Y

	Paramètres	Valeur
Cathode	Coefficient de diffusion solide	$1e^{-11}$ cm ² /s
	Tortuosité	2
	Conductivité électrique	0.1 S/cm
	% Matériau Actif	90 %
Anode	Densité de courant d'échange (i_0)	1 mA/cm ²
	Tortuosité	1
	Conductivité électrique	1 S/cm

La courbe de décharge expérimentale d'Hydro-Québec est comparée avec celle obtenue avec les paramètres précédents dans BDS. La figure 6.16 présente ces courbes de décharges ainsi que l'erreur entre les deux.

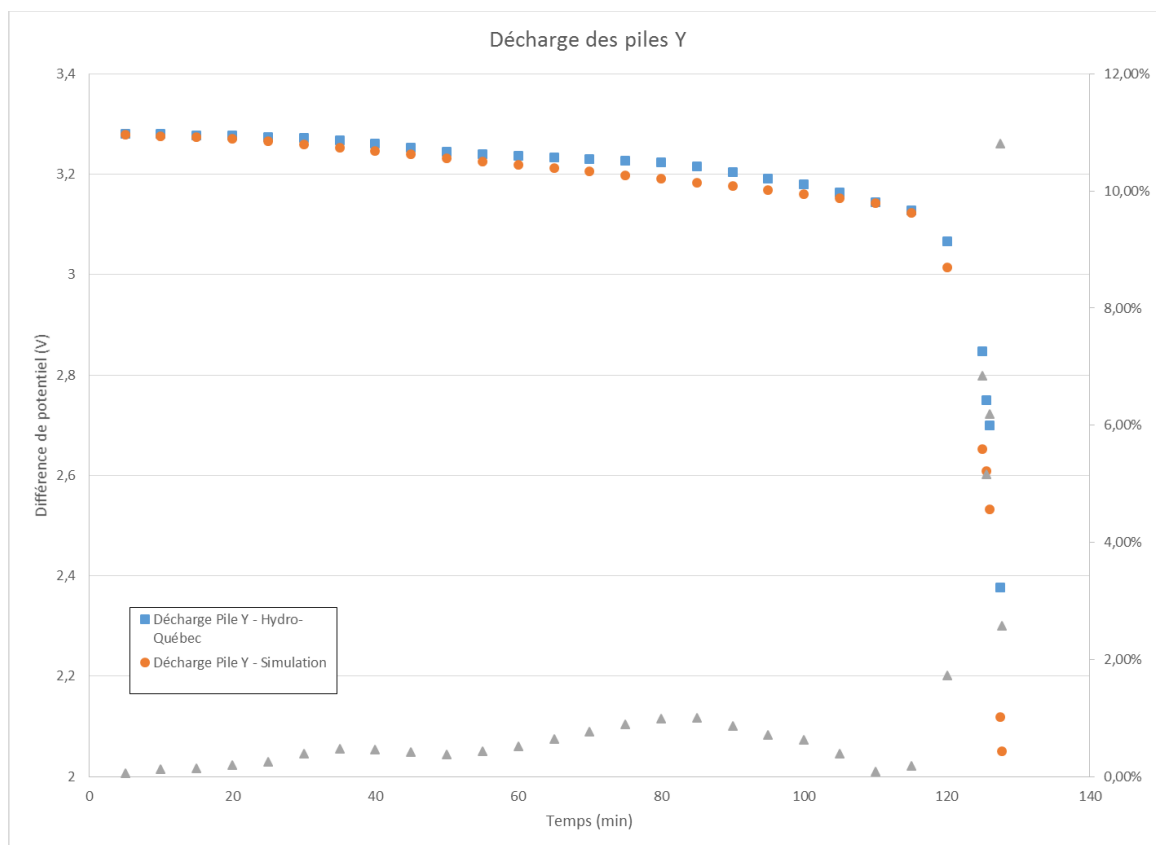


Figure 6.16 – Comparaison entre la courbe de décharge obtenue expérimentalement par Hydro-Québec (carrés) et celle obtenue avec BDS (cercles) des piles Y. Le pourcentage d’erreur entre les deux courbes est présenté sur l’axe vertical de droite (triangles).

Les deux courbes de décharges présentées sur ce graphique sont très semblables : plateau à environ 3.2 V suivi d’une décharge rapide après environ 115 minutes de décharge. Les plateaux se ressemblent beaucoup (moins de 2 % d’erreur), mais l’erreur entre les deux courbes augmente lors de la décharge rapide. L’erreur maximale est de 10.81 %. Les courbes possèdent un R^2 de 0.9698. Il est attendu que l’erreur entre les différences de potentiels des deux courbes augmente drastiquement à la fin de la décharge puisque la pente est très abrupte. En d’autres mots, une petite différence sur le temps de décharge augmente beaucoup l’erreur.

6.2.2 Validation

La validation du modèle se fait avec un courant de décharge de 1.05 A et une température de 25°C. La courbe de décharge obtenue avec BDS est comparée avec la courbe expérimentale dans la figure présentée à la page suivante.

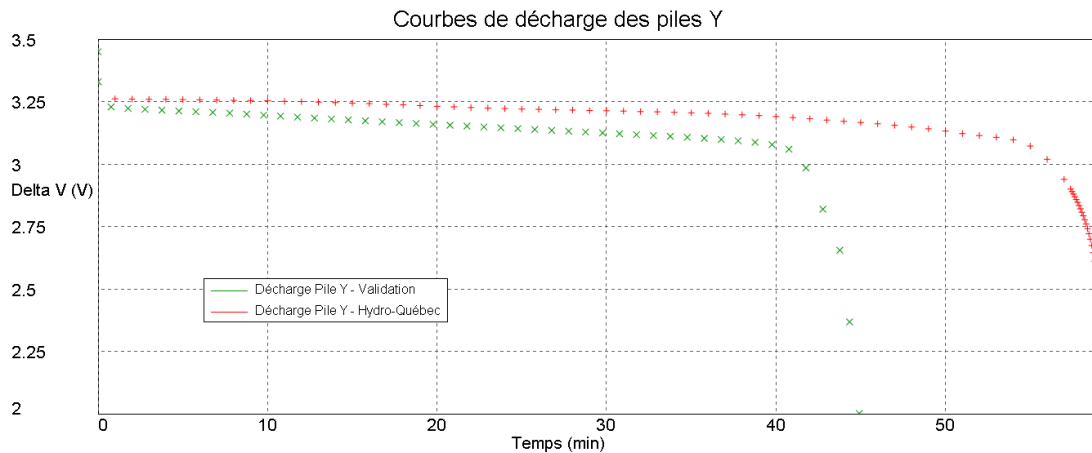


Figure 6.17 – Courbes de décharges obtenues lors de la validation à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (+) et celle obtenue en simulation (x) des piles Y.

Contrairement à la calibration, la capacité des deux courbes est très différente. En effet, une erreur de 24.11 % est observable. Cette erreur est expliquée de la même façon que pour les piles X.

Premièrement, le modèle ne prend pas en considération la variation de température de la pile. Les résultats expérimentaux d'Hydro-Québec montrent que la température à la surface de la pile Y augmente de 25°C à 25.5°C lors de la décharge à 1.05 A. La température interne est donc approximée à 27.5°C. La variation de capacité des piles Y reliée à l'augmentation de la température interne est présentée à la figure suivante :

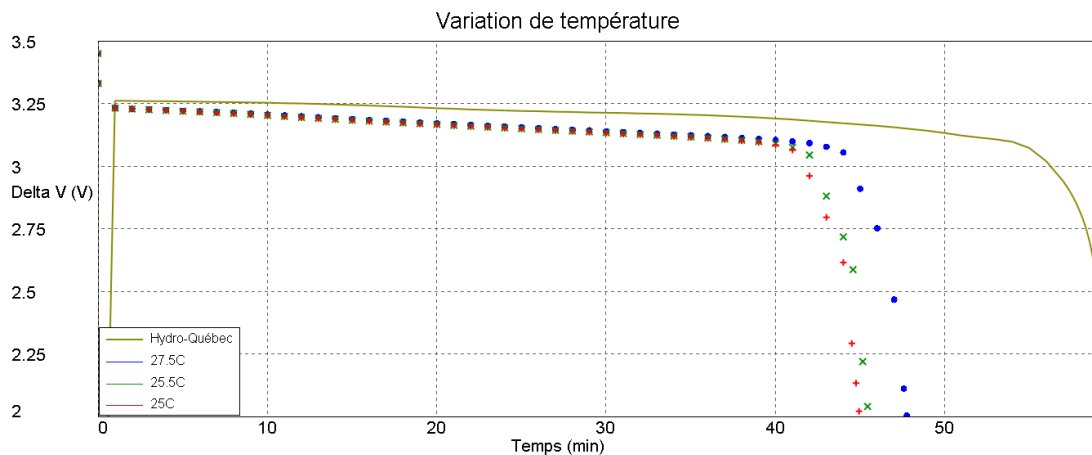


Figure 6.18 – Courbes de décharges des piles Y obtenues lors de la variation de température à 1.05 A comparant la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine), celle obtenu en simulation à 25°C (+), celle à 25.5°C (x) et celle à 27.5°C (*).

La capacité augmente avec la température. Le pourcentage d'amélioration de la capacité à 25.5°C et à 27.5°C est respectivement de 3.75 % et de 19.67 %. L'amélioration est moins importante que pour les piles X puisque la variation de température est moindre. Par contre, une partie de l'erreur peut être expliquée par l'augmentation de température des piles.

Deuxièmement, comme présenté à la section 6.1.2, le lien entre l'augmentation du C-rate et la diminution du rayon de particule formulé dans les travaux de [Delacourt et Safari, 2011] pourrait expliquer le reste de l'erreur. En prenant en compte cette hypothèse, le rayon des particules de la cathode et de l'anode a été varié. Les figures 6.19 et 6.20 présentent les résultats obtenus.

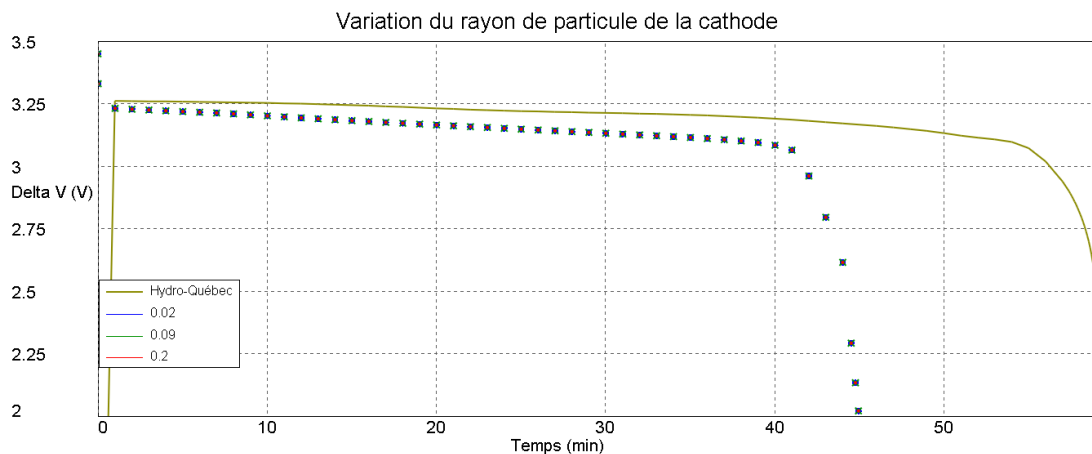


Figure 6.19– Courbes de décharges des piles Y obtenues en variant le rayon des particules de la cathode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 0.2 µm (+), les plus petits de 0.09 µm (x) et de 0.02 µm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine).

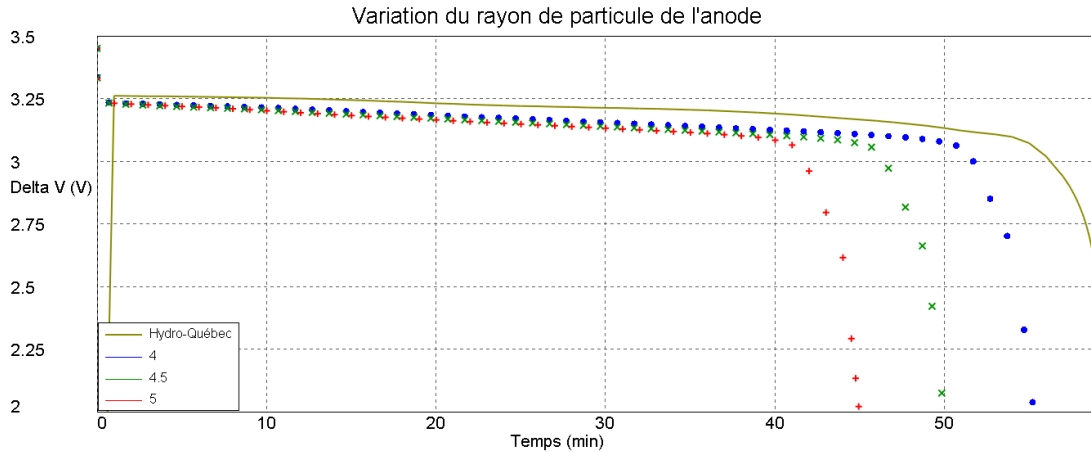


Figure 6.20 – Courbes de décharges des piles Y obtenues en variant le rayon des particules de l'anode à 1.05 A. Comparaison entre le rayon original de 5 µm (+), les plus petits 4.5 µm (x) et 4 µm (*) et la courbe obtenue par Hydro-Québec (ligne pleine).

La variation du rayon des particules de la cathode n'a pas d'effet sur la capacité. Par contre, la variation de la taille des particules de l'anode influence grandement la capacité de la pile. Le pourcentage d'amélioration de la capacité avec le diamètre de 4.5 µm et de 4 µm est respectivement de 35.15 % et de 72.42 %. L'erreur restante peut être expliquée de cette façon.

6.3 Résumé de l'utilisation de BDS

Un des objectifs de ce projet de recherche est de se familiariser et d'évaluer le potentiel du logiciel BDS. Après l'évaluation des points forts et faibles de BDS, son utilisation n'est pas recommandée pour des projets futurs.

Le seul point positif de BDS est l'outil de construction de pile. Il est complet et permet d'inclure tous les paramètres physiques. Certains sont évidents comme les dimensions de l'enveloppe ou l'épaisseur des électrodes, mais d'autres sont plus subtils tel que le sens d'enroulement d'une pile cylindrique ou la position et la dimension des « tabs ».

Par contre, plusieurs autres éléments du logiciels sont difficiles à comprendre et même incomplets dans certains cas.

Premièrement, BDS n'a pas beaucoup de documentation expliquant les différentes fonctions disponibles et la documentation existante n'est pas complète. Par exemple, il est difficile de trouver une explication exhaustive des différentes équations et hypothèses utilisées dans les

modèles. De plus, puisque le logiciel n'est pas très utilisé, il n'existe pas de communauté échangeant des questions et réponses concernant celui-ci.

Deuxièmement, pour un chercheur, il est particulièrement important d'avoir accès au code du logiciel pour pouvoir le modifier et l'améliorer afin de répondre à ses besoins. Le code du logiciel de BDS est difficilement accessible et celui-ci est laborieux à modifier.

Troisièmement, certains outils inclus dans le logiciel ne sont pas au point. En effet, l'outil d'optimisation permettant de modifier un ou plusieurs paramètres sur une plage donnée et d'obtenir une valeur optimale ne peut pas être utilisé puisqu'il ne fonctionne pas. Le modèle Distributed 3D permettant la simulation pseudo 2D de la pile est instable et converge uniquement à très petit C-rate (moins que $C/2$).

En conclusion, dans son état actuel, BDS ne semblent pas être une option viable comme logiciel de modélisation en recherche puisque la documentation le concernant est incomplète ou même inexistante, il est difficile d'apporter des modifications à son code de simulation et certains outils pouvant être particulièrement utiles ne fonctionnent pas.

7 CONCLUSION

Pour conclure, les travaux réalisés durant ce projet de recherche se divisent en deux grandes catégories : la caractérisation et la modélisation.

D'une part, les travaux de caractérisations ont permis d'identifier en laboratoire les paramètres de conception de pile suivants : l'épaisseur des électrodes et des collecteurs de courant, le diamètre des particules ainsi que la position et la géométrie des « tabs ».

D'autre part, les travaux de modélisations se divisent eux aussi en deux sections : la calibration et la validation. Les résultats obtenus lors des simulations sont comparés à ceux obtenus expérimentalement par Hydro-Québec. Le courant de décharge imposé lors de la calibration est de 0.5 A alors que celui de la validation est de 1.05 A. Le logiciel de modélisation BDS est utilisé durant cette étape et son potentiel d'utilisation pour la recherche sur le vieillissement des piles est évalué.

Lors de la calibration, la densité de courant d'échange de la cathode et le coefficient de diffusion solide de l'anode ont été identifiés comme les paramètres ayant un impact important sur la courbe de décharge de la pile. Les valeurs suivantes ont respectivement été obtenues : 0.0002 mA/cm² et 1.068e⁻¹¹ cm²/s pour la pile X et 0.0002 mA/cm² et 7.337e⁻¹² cm²/s pour la pile Y. L'impact des paramètres suivants a été jugé négligeable : le pourcentage de matériau actif de la cathode, la densité de courant d'échange de l'anode, le coefficient de diffusion solide de la cathode, la tortuosité et la conductivité électrique des deux électrodes.

La validation du modèle a permis de vérifier comment le modèle réagit à de nouvelles conditions expérimentales. L'erreur plus grande obtenue à cette étape a été expliquée avec ces deux phénomènes ayant un impact sur la courbe de décharge des piles : le modèle néglige l'augmentation de la température interne de la pile et le modèle mosaïque qui lit l'augmentation du C-rate et la diminution du rayon apparent des particules des piles.

De plus, à la suite de son utilisation dans ce projet, l'utilisation de BDS pour simuler le vieillissement de pile lors de travaux de recherche futurs n'est pas recommandée. La raison principale étant que l'accessibilité et la modification du code du logiciel est ardue. D'autres arguments seraient que la documentation concernant le logiciel est incomplète ou difficile à obtenir et que certains outils inclus dans le logiciel sont incomplets.

La contribution de ce projet de recherche à la communauté scientifique est la méthodologie complète permettant d'identifier et de quantifier les paramètres de conception et physico-chimiques de piles.

Afin d'améliorer la précision des résultats obtenus dans ce projet, deux modifications sont proposées. La première est l'utilisation d'un modèle permettant d'inclure la géométrie 2D de la pile. La deuxième est l'intégration de la variation de la température dans le modèle. Plusieurs paramètres sont influencés par la température et cet ajout permettrait d'obtenir de meilleurs résultats.

Les résultats obtenus dans ce projet de recherche seront utilisés pour simuler le vieillissement de pile. L'utilisation de la méthodologie obtenue permet de quantifier les variations des différents paramètres lors du vieillissement pour ensuite mettre sur pied des équations permettant de prédire les impacts sur les performances des piles.

ANNEXE A - PROCÉDURE DE DÉMANTÈLEMENT DE PILES 18650

Il est important de porter les équipements de protections individuels suivants lors du démantèlement : gants de protection, lunette de sécurité, sarrau.

Matériel nécessaire :

- Multimètre
- Scie aux diamants avec un gabarit de coupe
- Boîte à gant
- Contenant hermétique
- Pile LFP 18650

Étapes à suivre

1. Insérer la pile, le multimètre, la scie aux diamants et le contenant hermétique dans la boîte à gant.



Figure A.1 – Présentation de la boîte à gant

2. Utiliser le multimètre pour obtenir la différence de potentiel aux bornes de la pile et la prendre en note.
3. Utiliser le gabarit de coupe pour couper lentement la pile dans le sens de la longueur en notant la différence de potentiel aux bornes à toutes les minutes.



Figure A.2 – Coupe en longueur de la pile en utilisant le gabarit de coupe et la scie au diamant

Attention, il y aura quelques gouttes d'électrolytes qui sortiront du boîtier. Si la température de la pile augmente beaucoup, attendre quelques minutes et reprendre la coupe.

4. Couper les extrémités de la pile et ouvrir l'enveloppe d'acier inoxydable.

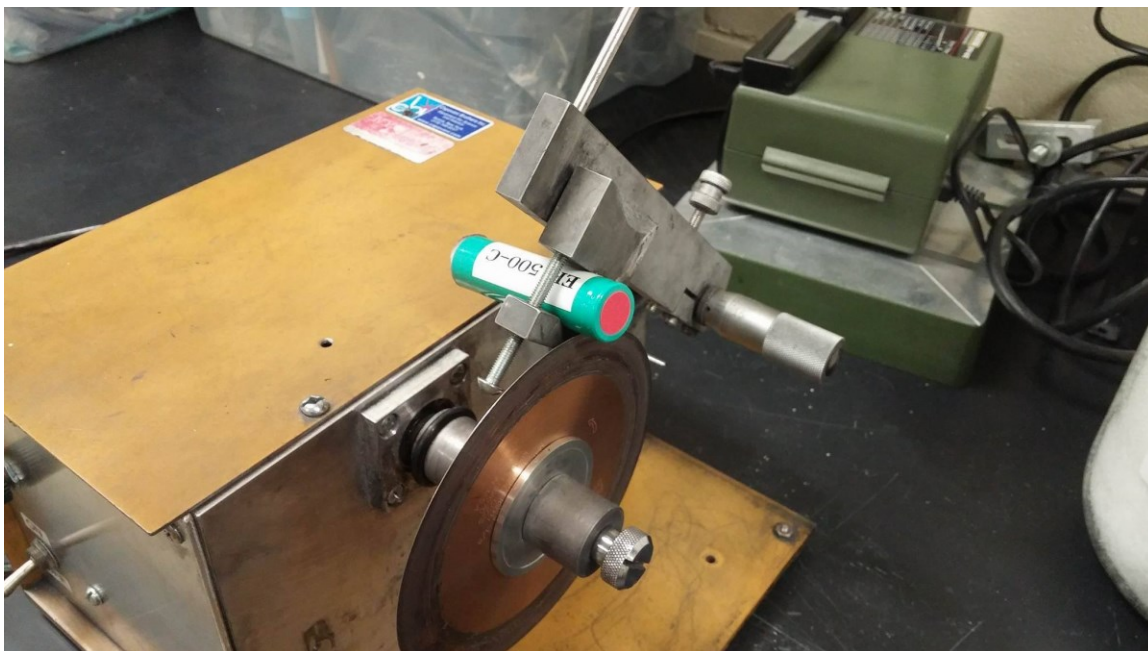


Figure A.3 – Coupe des extrémités de la pile

5. Sortir le rouleau et le dérouler. La figure suivante présente une section du rouleau :



Figure A.4 – Section du rouleau de l'électrode positive

6. Couper les échantillons comme nécessaire.

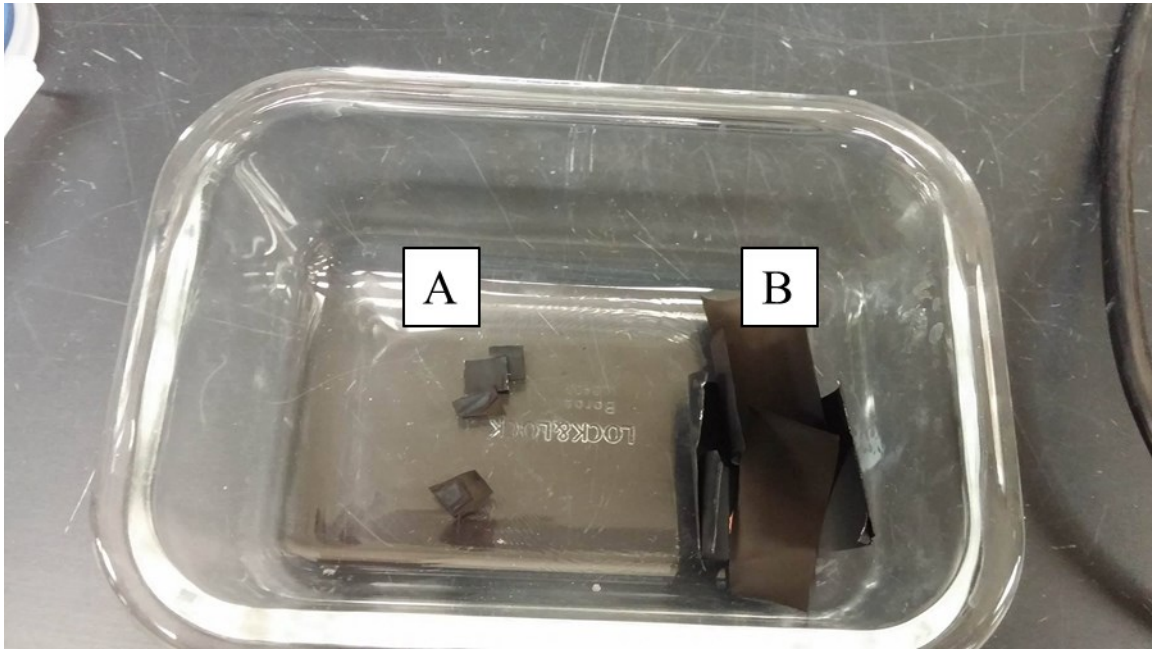


Figure A.5 – Types d'échantillons : A) Échantillons A. B) Section du rouleau utilisée pour fabriquer l'échantillon B.

7. Ranger les échantillons dans un contenant hermétique.

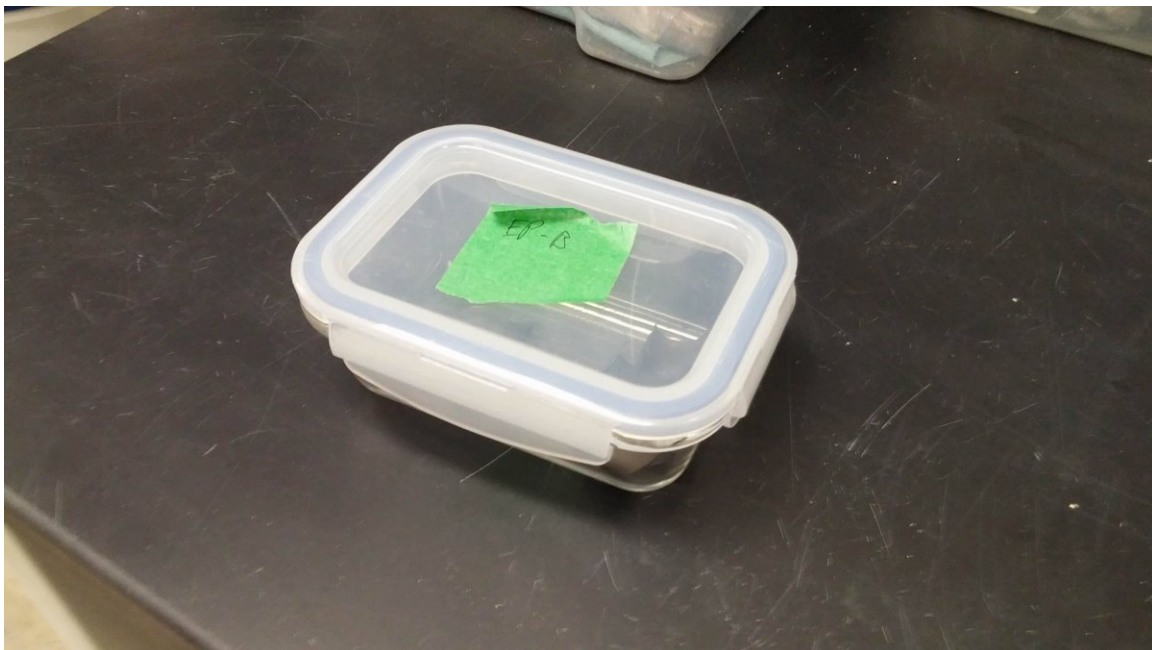


Figure A.6 – Échantillons rangés dans un contenant hermétique jusqu'à observation au microscope.

8. Sortir tout le matériel utilisé de la boîte à gant

Liste des références

- Andersson, A. S., Kalska, B., Eyob, P., Aernout, D., Häggström, L. et Thomas, J. O. (2001). Lithium insertion into rhombohedral $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. *Solid State Ionics*, volume 140, numéro 1-2, p.63-70.
- Bloom, I., Cole, B., Sohn, J., Jones, S., Polzin, E., Battaglia, V., Henriksen, G., Motloch, C., Richardson, R. et Unkelhaeuser, T. (2001). An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, volume 101, numéro 2, p. 238-247.
- Broussely, M., Herreyre, S., Biensan, P., Kasztejna, P., Nechev, K. et Staniewicz, R. J. (2001). Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions. *Journal of Power Sources*, volume 97–98, numéro 0, p. 13-21.
- Choi, S. S. et Lim, H. S. (2002). Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO_2 . *Journal of Power Sources*, volume 111, numéro 1, p. 130-136.
- Delacourt, C. et Safari, M. (2011). Analysis of lithium deinsertion/insertion in Li_yFePO_4 with a simple mathematical model. *Electrochimica Acta*, volume 56, p. 5222-5229.
- Doughty, D. H., Butler, P. C., Jungst, R. G. et Roth, E. P. (2002). Lithium battery thermal models. *Journal of Power Sources*, volume 110, numéro 2, p. 357-363.
- Doyle, M. et Fuentes, Y. (2003). Computer simulations of a lithium ion polymer battery and implications for higher capacity next generation battery designs. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 150, numéro 6, p. A706-A713.
- Doyle, M., Newman, J., Gozdz, A. S., Schmutz, C. N. et Tarascon, J.-M. (1996). Comparison of modeling predictions with experimental data. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 143, numéro 6, p. 1890-1903.
- Drouilhet, S. et Johnson, B. L. (1997). A battery life prediction method for hybrid power applications. Dans *AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*
- Fuller, T. F., Doyle, M. et Newman, J. (1994). Simulation and optimization of the dual lithium. *Journal of The Electrochemical Society*, volume 141, numéro 1, p. 1-10.
- Lam, L. (2011). A practical circuit-based model for state of health estimation of li-ion battery cells in electric vehicles. *Master of Science, Delft University of Technology, August 2011*. [Online]. Available: [http://repository.tudelft.nl/assets/uuid: a7446a0a-4c29-4c68-bbe2-273f68f85ed7/MScthesis_LongLamv3.pdf](http://repository.tudelft.nl/assets/uuid:a7446a0a-4c29-4c68-bbe2-273f68f85ed7/MScthesis_LongLamv3.pdf),
- Liaw, B. Y., Jungst, R. G., Nagasubramanian, G., Case, H. L. et Doughty, D. H. (2005). Modeling capacity fade in lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, volume 140, numéro 1, p. 157-161.

- Liaw, B. Y., Roth, E. P., Jungst, R. G., Nagasubramanian, G., Case, H. L. et Doughty, D. H. (2003). Correlation of Arrhenius behaviors in power and capacity fades with cell impedance and heat generation in cylindrical lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, volume 119–121, numéro 0, p. 874-886.
- Linden, D. et Reddy, T. B. (2002). *Handbook of Batteries*, 3 édition. McGraw-Hill Companies, New-York, 1200 p.
- Liu, P., Wang, J., Hicks-Garner, J., Sherman, E., Soukiazian, S., Verbrugge, M., Tataria, H., Musser, J. et Finamore, P. (2010). Aging Mechanisms of LiFePO₄ Batteries Deduced by Electrochemical and Structural Analyses. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 157, numéro 4, p. A499-A507.
- Ning, G. et Popov, B. N. (2004). Cycle life modeling of lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 151, numéro 10, p. A1584-A1591.
- Park, J. -. (2012). *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*
- Peterson, S. B., Apt, J. et Whitacre, J. F. (2010). Lithium-ion battery cell degradation resulting from realistic vehicle and vehicle-to-grid utilization. *Journal of Power Sources*, volume 195, numéro 8, p. 2385-2392.
- Ploehn, H. J., Ramadass, P. et White, R. E. (2004). Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 151, numéro 3, p. A456-A462.
- Ramadass, P., Haran, B., Gomadam, P. M., White, R. et Popov, B. N. (2004). Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 151, numéro 2, p. A196-A203.
- Ramadass, P., Haran, B., White, R. et Popov, B. N. (2003). Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells. *Journal of Power Sources*, volume 123, numéro 2, p. 230-240.
- Ramadesigan, V., Northrop, P. W. C., De, S., Santhanagopalan, S., Braatz, R. D. et Subramanian, V. R. (2012). Modeling and simulation of lithium-ion batteries from a systems engineering perspective. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 159, numéro 3, p. R31-R45.
- Rao, R., Vrudhula, S. et Rakhmatov, D. N. (2003). Battery modeling for energy aware system design. *Computer*, volume 36, numéro 12, p. 77-87.
- Rosenkranz, C. A. (2007). Modern battery systems for plug-in hybrid electric vehicles. *Power*, volume 1, numéro 10, p. 100.
- Safari, M., Morcrette, M., Teyssot, A. et Delacourt, C. (2009). Multimodal Physics-Based Aging Model for Life Prediction of Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 156, numéro 3, p. A145-A153.

- Santhanagopalan, S., Zhang, Q., Kumaresan, K. et White, R. E. (2008). Parameter Estimation and Life Modeling of Lithium-Ion Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 155, numéro 4, p. A345-A353.
- Srinivasan, V. et Newman, J. (2004). Discharge model for the lithium iron-phosphate electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 151, numéro 10, p. A1517-A1529.
- Srinivasan, V. et Newman, J. (2004). Design and Optimization of a Natural Graphite/Iron Phosphate Lithium-Ion Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 151, numéro 10, p. A1530-A1538.
- Tarascon, J. -. et Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, volume 414, numéro 6861, p. 359-67.
- Wang, C. Y., Gu, W. B. et Liaw, B. Y. (1998). Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells: I. Model Development. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 145, numéro 10, p. 3407-3417.
- Wang, C.Y. et Srinivasan, V. (2002). Computational battery dynamics (CBD)—electrochemical/thermal coupled modeling and multi-scale modeling. *Journal of Power Sources*, volume 110, numéro 2, p. 364-376.
- Wang, J., Liu, P., Hicks-Garner, J., Sherman, E., Soukiazian, S., Verbrugge, M., Tataria, H., Musser, J. et Finamore, P. (2011). Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. *Journal of Power Sources*, volume 196, numéro 8, p. 3942-3948.
- Wright, R. B., Motloch, C. G., Belt, J. R., Christophersen, J. P., Ho, C. D., Richardson, R. A., Bloom, I., Jones, S. A., Battaglia, V. S., Henriksen, G. L., Unkelhaeuser, T., Ingersoll, D., Case, H. L., Rogers, S. A. et Sutula, R. A. (2002). Calendar- and cycle-life studies of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, volume 110, numéro 2, p. 445-470.
- Zhang, Q. et White, R. E. (2007). Comparison of approximate solution methods for the solid phase diffusion equation in a porous electrode model. *Journal of Power Sources*, volume 165, numéro 2, p. 880-886.

